



Ricardo Miguel Martins Marreiros

Licenciado em Engenharia de Materiais

Avaliação das constantes elásticas de bronzes vazados com alto teor em estanho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Professor Doutor Carlos Jorge Mariano Miranda Dias, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Doutora Elin Maria Soares de Figueiredo, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente:	Prof. Doutor Alexandre José da Costa Velhinho
Arguente:	Prof. Doutora Raquel Albuquerque Soares Brás de Almeida
Vogal:	Prof. Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2014

Avaliação das constantes elásticas de bronzes vazados com alto teor em estanho

Copyright © Ricardo Miguel Martins Marreiros, 2014.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Por todo o seu apoio, conhecimento, paciência e disponibilidade gostaria de agradecer em primeiro lugar ao meu orientador, Professor Doutor Rui Silva.

Um grande obrigado aos meus co-orientadores, Doutora Elin Figueiredo e Professor Doutor Carlos Dias, pela ajuda que me proporcionaram ao longo da elaboração deste trabalho.

Pela simpatia e disponibilidade de me receberem nas suas instalações, um muito obrigado ao pessoal do ISQ, especialmente ao Eng. Bento Alves e o Sr. António Romão do laboratório de ensaios não destrutivos, cujo apoio foi indispensável para a conclusão deste trabalho.

Da Universidade de Coimbra um especial obrigado à Professora Doutora Teresa Vieira e ao Eng. Manuel Evaristo por disponibilizarem o equipamento de nanoindentações.

Ao DCM e CENIMAT gostaria de deixar um agradecimento pela disponibilização das instalações e dos equipamentos necessários para a elaboração da parte experimental.

Ao Professor Doutor Braz Fernandes, à Joana Vaz Pinto e ao Professor Doutor João Pedro Veiga pelo apoio na realização dos ensaios de difração e fluorescência de raios-X.

Ao Eng João Miranda da Contibronzes por gentilmente disponibilizar o estanho necessário para a realização deste trabalho.

Queria agradecer à minha família e em especial à minha mãe, pois sem o seu apoio não estaria a acabar esta etapa.

Aos meus amigos gostaria de agradecer a todos, mas um obrigado especial para todos os que me acompanharam e ajudaram na elaboração desta dissertação:

Ao Alex pela sua constante boa disposição e alegria.

Ao Anselmo pelas boleias e conversas que me ajudaram a manter a motivação.

À Ana Rita pela sua ajuda, bem como pela motivação transmitida.

À Pontes pela companhia nos almoços e nos lanches à base de gelados, donuts ou ambos.

À Rute pelas longas 'conversas' e conhecimentos de software de referenciação automática.

À Teresa pelo apoio, babas de camelo e gelados de filipinos.

Aos meus amigos de longa data e colegas de casa, Bruna e Moritz pelo seu apoio, companhia e ajuda.

Resumo

Este estudo pretendeu caracterizar as constantes elásticas de bronzes com alto teor em estanho e, em particular, da fase intermetálica delta (~32 wt.% Sn) à temperatura ambiente. Esta caracterização é importante para a previsão das propriedades acústicas dos sinos, pelo que especial atenção foi também dada à composição média das ligas Cu-Sn usadas na fundição sineira. Estes bronzes, devido ao carácter frágil da fase delta, não são processados termo-mecanicamente, apresentando-se na condição de vazados.

Para o efeito, produziram-se provetes com teores de Sn variáveis (até 32 wt.% Sn), fundidos a 1150 °C e arrefecidos em condições próximas das de fundição em moldação em areia. A composição e fases presentes foram estudadas com recurso a radiação X, enquanto que a microestrutura foi analisada com recurso a técnicas de microscopia.

As constantes elásticas foram determinadas pela velocidade de propagação de impulsos ultrasónicos, recorrendo a ondas longitudinais e transversais. Individualmente para a fase alfa e delta estas foram medidas por nanoindentação.

Em conclusão, determinaram-se as constantes elásticas para as ligas de alto teor em Sn. Nas ligas hipo-eutectóides a estrutura grosseira de grão inviabilizou a técnica utilizada. Verificou-se também que a velocidade das ondas longitudinais pouco varia com o teor em Sn, contrariamente às ondas transversais.

Palavras-Chave: Bronzes; Fase delta; Ultrassons; Nanoindentação; Constantes elásticas; Elasticidade.

Abstract

This study sought to characterize the elastic constants of high tin content bronzes and, in particular the intermetallic delta phase (~32 wt.% Sn). This characterization is relevant as it influence the bells acoustic properties, hence special care was given to the average composition of the Cu-Sn alloys used in the bell casting industry. Due to its fragile characteristic, these bronzes are not thermo-mechanical processed, remaining in its casting condition.

For this work variable tin content samples were produced (max was 32 wt.% Sn), molten at 1150 °C and reproducing cooling conditions similar to the ones on sand casting. Tin content was measured by x-ray fluorescence, the microstructure was characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and the phases were identified by x-ray diffraction.

The elastic constants were determined by the propagation speed of ultrasonic impulses using pressure and shear wave form. For both individual alpha and delta phases nanoindentations tests were used.

In conclusion, the elastic constants for the high tin samples were determined. In the hypoeutectoid alloys, due to the formation of big size grains the ultrasound technique was not reliable. Additionally it was also concluded that the pressure wave speed was nearly constant with increasing tin percentage, but on the contrary, the shear wave speed did varied significantly.

Keywords: Bronze, Delta phase, Ultrasound, Nanoindentation, Elastic constants, Elasticity.

Abreviaturas e Símbolos

C_p	Velocidade de propagação das ondas longitudinais
C_s	Velocidade de propagação das ondas transversais
CENIMAT	Centro de Investigação de Materiais
DCM	Departamento de Ciência dos Materiais
DEMI	Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial
E	Módulo de Young
E_0	Módulo de Young do material denso
E_c	Módulo de Young da mistura matriz e reforço
E_m	Módulo de Young da matriz
E_p	Módulo de Young do reforço
EDS	Espetroscopia de Raios-X por dispersão de energia (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL
G	Módulo de cisalhamento
ISQ	Instituto de Soldadura e Qualidade
K	Módulo volumétrico
OM	Microscopia Óptica (Optical Microscopy)
P	Módulo elástico relacionado só com ondas longitudinais
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy)
UNL	Universidade Nova de Lisboa
XRD	Difracção de Raios-X (X-Ray Diffraction)
XRF	Fluorescência de Raios-X (X-Ray Fluorescence)
wt. %	Percentagem ponderal (mássica)
ν	Coefficiente de Poisson
Φ	Fracção volúmica de poros
ρ	Massa volúmica
ρ_p	Fracção volumétrica de partículas

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Abreviaturas e Símbolos	xi
Índice	xiii
Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xvii
Objetivos	1
Capítulo I – Introdução	3
I.1 Sistema Cu-Sn	3
I.2 Propriedades elásticas	4
I.3 Relação das propriedades elásticas com a microestrutura	6
Capítulo II – Materiais e Métodos	9
II.1 Produção das amostras	9
II.2 Análise das amostras	11
Capítulo III - Resultados e Discussão	13
III.1 Composição química das ligas produzidas	13
III.2 Composição estrutural das amostras	13
III.3 Módulos elásticos	19
Capítulo IV - Conclusões e Perspetivas Futuras	27
Capítulo V – Bibliografia	29
Capítulo VI - Anexos	31
Anexo 1 - Parâmetros das técnicas utilizadas	31
Anexo 2 - Difractogramas	32
Anexo 3 - Resultados de SEM-EDS	35
Anexo 4 - Resultados OM	37

Índice de Figuras

Figura I.1 - Diagramas de fases parciais para o sistema Cu-Sn nas condições de a) equilíbrio completo, b) recozido e c) vazado em areia e coquilha (a tracejado) .[3]	3
Figura I.2 - Microestruturas obtidas em peças vazadas. À esquerda imagem em SEM por elétrons retrodifundidos de uma fivela Franca com 24% Sn e à direita imagem por OM de um sino medieval português (datado de 1287) com 21,3 wt.% Sn [4], [5].....	4
Figura I.3 - Ilustração dos diferentes modos elásticos. Em a) para o módulo de Young, b) para o módulo de cisalhamento e em c) para o módulo volumétrico.....	4
Figura I.4 - Representação de alguns modelos de leis de mistura (retirado de Botas et al. [20]).	7
Figura III.1 - Difrátogramas para o provete LA31, antes e depois de recozido. Os resultados sugerem a existência de alguma fase épsilon antes do recozimento do provete.	14
Figura III.2 - Difrátograma para a amostra LB32, onde só é identificada a fase delta.	14
Figura III.3 - Imagens por elétrons retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA21 recozida. Distingue-se a fase pró-eutectóide alfa (cinza escura) (pontos 2 e 3) e o eutectóide bifásico (com a fase delta representada pelo ponto 1).	15
Figura III.4 - Imagens por elétrons retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA31 recozida. Distingue-se a fase pró-eutectóide delta (cinza claro) (ponto 1) e o eutectóide (ponto 2).	16
Figura III.5 - Imagens de algumas microestruturas obtidas por OM nas secções contrastadas das amostras da serie A. A presença de eutectóide e de zonamento nos grãos da fase alfa primaria na amostra LA14 revelam uma homogeneização incompleta no recozimento.	16
Figura III.6 - Imagens mais ampliadas das microestruturas (contrastadas) obtidas por OM nas imagens da serie A. Em todas as imagens é possível distinguir claramente o eutectóide (alfa + delta).....	17
Figura III.7 - Micrografia obtida para a secção da amostra LA00.	17
Figura III.8 - Imagem de SEM da amostra LA21 tratada com programa ImageJ. A branco as regiões assumidas como fase alfa pró-eutectóide e a negro as regiões para a mistura eutectóide.	18
Figura III.9 - Valores da quantidade de fase delta em função do teor de Sn para as amostras da série A, e a contínuo, os valores calculados pelo diagrama de fases (figura I.1) para a condição de recozido.	19
Figura III.10 - Comparação dos valores do módulo P entre a série A e B.	21
Figura III.11 - Resultados do espectro utilizando uma sonda longitudinal para as amostras LB20, LB27, LB30 e LB32. Distingue-se claramente a elevada atenuação do eco na amostra com menor teor de Sn.	21
Figura III.12 - Comparação dos valores do módulo P nas três direções para os provetes da série C. Como se pode observar, na direcção L3, este módulo apresenta uma maior linearidade.	23
Figura III.13 - Comparação entre os resultados obtidos pela técnica de ultrassons e nanoindentações.	23

Figura III.14 - Previsão pelo modelo de Paul e Botas do módulo de Young com o aumento do teor de Sn, utilizando os dados bibliográficos para as ligas de baixo teor em Sn e os resultados obtidos para as de alto teor em Sn. A tracejado, a tendência esperada para as ligas de baixo e alto teor em Sn.	25
Figura VI.1 - Difractograma do provete LA00.	32
Figura VI.2 - Difractograma do provete LA14.	32
Figura VI.3 - Difractograma do provete LA17.	33
Figura VI.4 . Difractograma para o provete LA21.	33
Figura VI.5 . Difractograma para o provete LA27.	34
Figura VI.6 - Difractograma para o provete LA31.	34
Figura VI.7 - Imagens por electrões retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA14 recozida. Distingue-se a fase pró-eutectóide alfa (cinza escura) e o eutectóide. No ponto 1 obteve-se uma composição de 16,25 wt.% Sn e no ponto 2 de 31,82 wt.% Sn.	35
Figura VI.8 - Imagens por electrões retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA17 recozida. Distingue-se a fase pró-eutectóide alfa (cinza escura) e o eutectóide. No ponto 1 obteve-se uma composição de 13,33 wt.% Sn e no ponto 2 de 29,11 wt.% Sn.	35
Figura VI.9 - Imagens por electrões retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA27 recozida. Devido ao grão muito refinado não se consegue distinguir as fases presentes. No ponto 1 obteve-se uma composição de 32,37 wt.% Sn e no ponto 2 de 27,11 wt.% Sn.	36
Figura VI.10 - Micrografia obtida para toda a secção da amostra LA14.	37
Figura VI.11 - Micrografia obtida para toda a secção da amostra LA21.	37
Figura VI.12 - Micrografia obtida para toda a secção da amostra LA27.	37
Figura VI.13 - Micrografia obtida para toda a secção da amostra LA31.	38

Índice de Tabelas

Tabela I.1 - Valores dos módulos elásticos para ligas Cu-Sn até 10 wt.% Sn recozidas bem como as velocidades do som para o cobre [9]–[13].....	5
Tabela II.1 - Resumo da geometria e teores de Sn para cada série.	9
Tabela II.2 - Resumo dos ensaios realizados a cada série de amostras.	12
Tabela III.1 - Composições obtidas pela análise XRF	13
Tabela III.2 - Tamanho médio de grão (microconstituente pró-eutectóide) observado para as amostras da série A.	18
Tabela III.3 - Tabela com os resultados estimados das quantidades de fase presentes utilizando o software de análise de imagem ImageJ.	19
Tabela III.4 - Resultados obtidos da velocidade do som, da massa volúmica e do respetivo módulo elástico P para os provetes da série A (medições realizadas no ISQ).	20
Tabela III.5 - Resultados para a série B das medidas de ultrassons no ISQ e na FCT.	20
Tabela III.6 - Resultados obtidos para as velocidades do som, massa volúmica e constantes elásticas para os provetes da série C.	22
Tabela III.7 - Resultados obtidos para as direções L2 e L3 dos provetes da série C, utilizando os valores das ondas transversais obtidos na direção L1.	22

Objetivos

Os bronzes de alto teor em Sn na condição de vazados ou recozidos apresentam na sua constituição uma fase metaestável, a fase δ . Nos escassos trabalhos publicados respeitantes à caracterização das suas propriedades elásticas, como sejam para a determinação do seu módulo de Young e do seu coeficiente de Poisson, estas propriedades foram indevidamente caracterizadas no que respeita à composição estrutural dessas ligas. Estes bronzes são bastante utilizados na indústria de fundição sineira, sendo o conhecimento destas constantes elásticas imprescindível para a previsão do comportamento acústico dos sinos.

Assim, pretende-se com este trabalho determinar as constantes elásticas à temperatura ambiente de bronzes com alto teor em estanho na condição de vazados e a relação destas propriedades com a sua microestrutura. Para tal, foram utilizadas relações conhecidas entre a velocidade de propagação de um impulso sonoro e a massa volúmica com as constantes elásticas do material. Medidas de nanoindentação foram também efetuadas, servindo estas para aferir quanto à elasticidade intrínseca das fases, com particular atenção para a fase δ .

Com esse propósito foram fundidas várias séries de provetes com diferentes teores em estanho e com um arrefecimento próximo do esperado para peças vazadas em moldação de areia.

Capítulo I – Introdução

O presente estudo pretende determinar algumas das constantes elásticas das ligas de cobre com estanho, ou seja, dos bronzes comuns, à temperatura ambiente. Numa revisão bibliográfica prévia, verificou-se, no que se refere aos bronzes de alto teor de estanho, que as suas propriedades elásticas não estão bem esclarecidas, nomeadamente no que respeita à contribuição da fase intermetálica metaestável, a fase delta (δ). Esta fase é importante nos bronzes comuns pois é o intermetálico esperado nas ligas vazadas ou recozidas. Por outro lado, para a fase alfa (α) do cobre e para as outras fases intermetálicas, estáveis à temperatura ambiente, encontra-se na literatura bastante informação. Os bronzes de alto teor de Sn, com porções importantes de fase delta, constituem ligas preferenciais na indústria sineira. Com raras exceções, os sinos são obtidos por fundição e consistem em ligas de bronzes com teores de estanho entre 14 e 25 wt.% [1]. As propriedades elásticas da fase delta ou do seu efeito na liga serão um dado importante para a previsão das características acústicas dos sinos.

I.1 Sistema Cu-Sn

Na figura I.1 apresentam-se 3 diagramas binários para o intervalo de composições relevante do sistema Cu-Sn. Este conjunto de diagramas evidencia a metaestabilidade da fase delta (com cerca de 32,6 wt.%Sn e estequiometria próxima de $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ [2]) para ligas vazadas e recozidas. Esta fase é estável entre 350 e 590°C e a sua formação em estruturas de solidificação pode ocorrer mesmo para ligas com teores de Sn próximos de 2 wt.%.

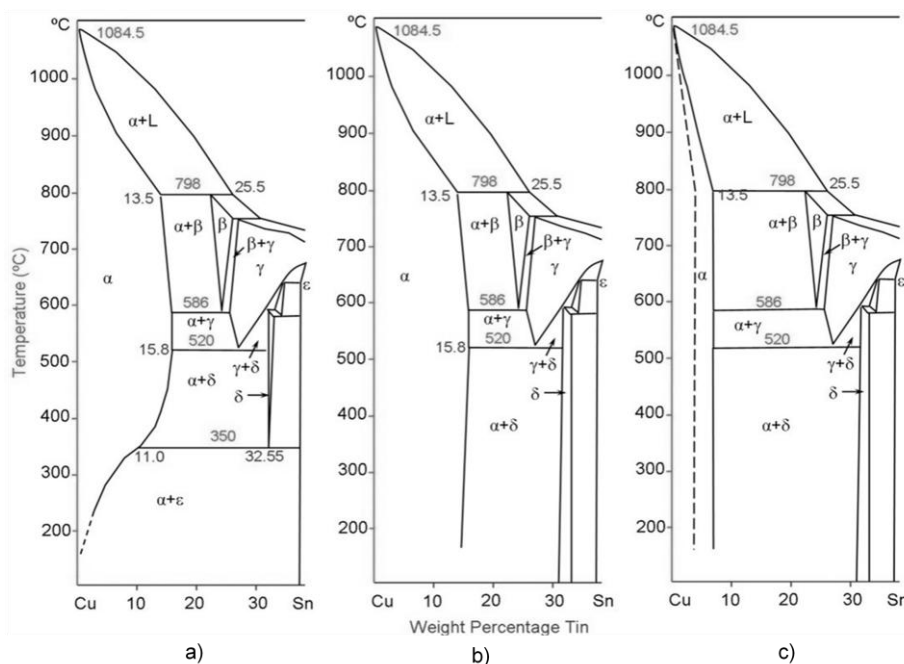


Figura I.1 - Diagramas de fases parciais para o sistema Cu-Sn nas condições de a) equilíbrio completo, b) recozido e c) vazado em areia e coquilha (a tracejado) .[3]

Devido ao seu carácter metaestável a baixas temperaturas (próximas da temperatura ambiente), esta fase é por vezes confundida na literatura com a fase épsilon (ϵ) (Cu_3Sn).

A seguir, na figura I.2 apresentam-se algumas microestruturas bifásicas para ligas Cu-Sn.

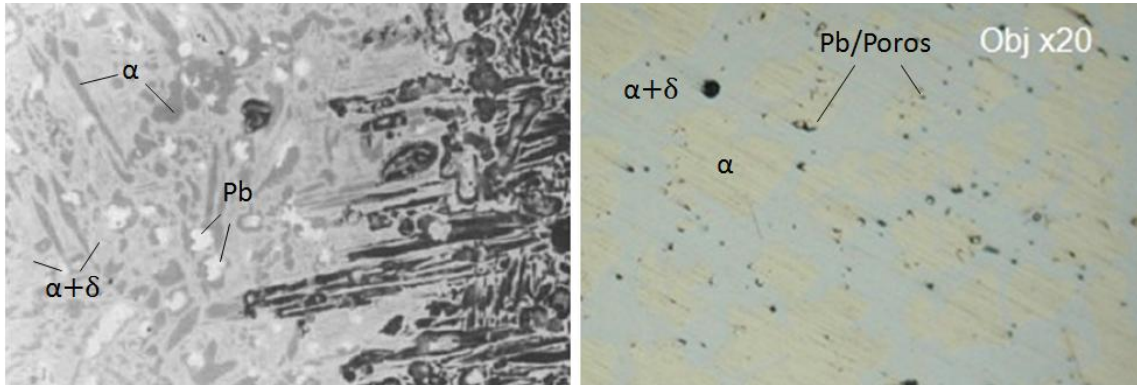


Figura I.2 - Microestruturas obtidas em peças vazadas. À esquerda imagem em SEM por elétrons retrodifundidos de uma fivela do tempo dos francos com 24% Sn e à direita imagem por OM de um sino medieval português (datado de 1287) com 21,3 wt.% Sn [4], [5].

I.2 Propriedades elásticas

Alguns dos dados não encontrados na literatura para a fase delta são os módulos de elasticidade, como o módulo de Young ou módulo de elasticidade longitudinal (E), o módulo de corte ou módulo de cisalhamento (G), o módulo volumétrico (K) e o coeficiente de Poisson (ν).

A primeira constante elástica representa a razão entre a variação de uma tensão uniaxial normal e a correspondente variação da extensão elástica normal na mesma direção. O módulo de cisalhamento resulta de uma relação semelhante à anterior, mas entre uma tensão tangencial e a corresponde distorção elástica. O módulo volumétrico define o comportamento elástico quando é aplicada uma compressão hidrostática (pressão) sobre o material. Por sua vez, o coeficiente de Poisson é o valor simétrico da razão entre a extensão normal transversal e a extensão normal axial elásticas [6]. Na figura seguinte (figura I.3) ilustram-se os 3 diferentes modos de tensão e extensão.

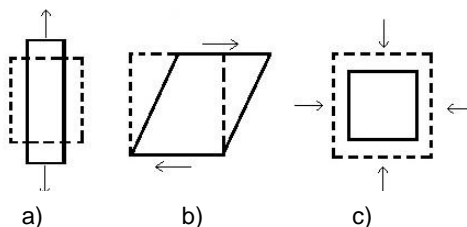


Figura I.3 - Ilustração dos diferentes modos elásticos. Em a) para o módulo de Young, b) para o módulo de cisalhamento e em c) para o módulo volumétrico.

Para materiais isotrópicos existem algumas relações importantes entre estas constantes elásticas, onde destacamos as equações 1 e 2 [7]:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (1)$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (2)$$

Na tabela I.1 podem ser consultados alguns valores das constantes elásticas, bem como as velocidades do som longitudinais (C_p) e transversais (C_s), publicadas para o cobre e bronzes recozidos. Para as ligas vazadas encontraram-se valores muito variáveis, por exemplo, de 86 a 112 GPa para uma liga com 12 wt.% Sn [8].

Tabela I.1 - Valores dos módulos elásticos para ligas Cu-Sn até 10 wt.% Sn recozidas bem como as velocidades do som para o cobre [9]–[13].

%Sn	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν	C_s (m/s)	C_p (m/s)
0	128,8	47,9	138,9	0,345	2286	4735
2	125,0	46,0	147,8	0,359		
5	124,0	46,0	136,0	0,348		
8	114,0	42,0	132,9	0,357		
10	106,7					

A única referência com resultados elásticos que se podem atribuir à fase delta foi publicada num trabalho de 1973 [14]. Este estudo caracteriza ambas as fases intermetálicas épsilon (ϵ) e delta, indicando como módulos de Young para os intermetálicos 79 e 83 GPa, respetivamente. No entanto, um estudo mais recente determinou para a fase épsilon um valor de 108 GPa [15]. Perante esta diferença de resultados no que respeita à fase épsilon, julga-se que o valor publicado para a fase delta também exige uma nova verificação.

Para materiais rígidos, onde os deslocamentos elásticos associados são relativamente pequenos, a medição das constantes elásticas faz-se recorrendo a medições da velocidade de propagação de um impulso ultra-sónico [7].

Utilizando só a velocidade de propagação das ondas longitudinais (C_p), é possível retirar um módulo elástico que descreve o comportamento do material quando sujeito só a ondas deste tipo, o módulo elástico P. Este módulo relaciona-se com a velocidade das ondas longitudinais segundo a equação 3.

$$P = \rho * C_p^2 \quad (3)$$

O módulo volumétrico pode ser determinado recorrendo à velocidade de propagação das ondas longitudinais e das ondas transversais (C_s) no material, de acordo com a equação 4 [16].

$$K = \rho * \left(C_p^2 - \frac{4}{3} C_s^2 \right) \quad (4)$$

Por outro lado, a velocidade de propagação das ondas transversais relaciona-se com o módulo de corte através da equação 5 [16], [17].

$$G = \rho * C_s^2 \quad (5)$$

Com base nas equações 1 e 2, pode relacionar-se a velocidade de propagação do som das ondas longitudinais no material com o seu módulo de Young e o seu coeficiente de Poisson, resultando a equação 6 [18]:

$$C_p = \sqrt{\frac{E \times (1 - \nu)}{\rho \times (1 + \nu)(1 - 2\nu)}} \quad (6)$$

Pelas relações acima é também possível explicitar ν pelas equações 7 e 8 [16], [19].

$$\nu = \frac{C_p^2 - 2C_s^2}{2(C_p^2 - C_s^2)} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (8)$$

I.3 Relação das propriedades elásticas com a microestrutura

A composição, bem como a estrutura do material influenciam o seu comportamento mecânico. Também o valor das constantes elásticas é influenciado pela constituição e modo de distribuição de fases na liga.

O resultado esperado para a variação dos módulos elásticos, como o módulo de Young, com o teor de estanho, deverá obedecer a alguma relação de misturas envolvendo as fases ou microconstituintes presentes. Na figura 1.4 podem-se observar previsões segundo alguns dos modelos teóricos mais conhecidos para uma mistura de dois componentes. Para o caso em estudo, dentro dos modelos da figura 1.4, os que parecem mais adequados são o modelo de Paul e o de Botas (Paul modificado), sendo que estes modelos consideram, respetivamente, um reforço descontínuo de partículas cúbicas e esféricas.

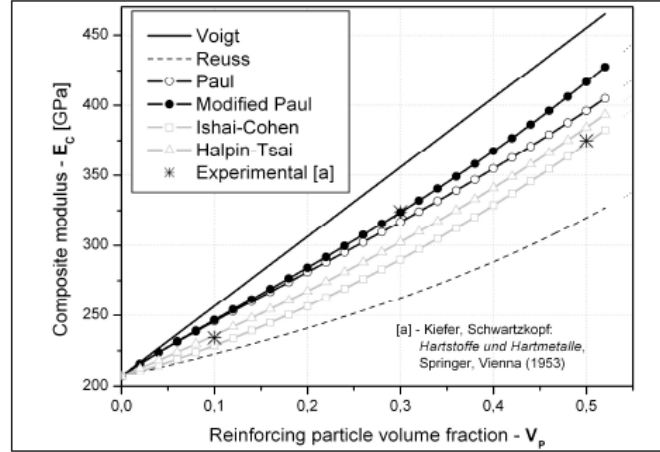


Figura I.4 - Representação de alguns modelos de leis de mistura (retirado de Botas et al. [20]).

No modelo de Paul, o módulo de Young da mistura (E_c) pode ser calculado utilizando as relações entre os módulos de Young da partícula (E_p), da matriz (E_m) e da fração volumétrica de partículas (ρ_p) recorrendo à equação 9 e à equação 10 [20].

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + (m - 1) \times \rho_p^{2/3}}{1 + (m - 1) \times (\rho_p^{2/3} - \rho_p)} \right] \quad (9)$$

onde,

$$m = \frac{E_p}{E_m} \quad (10)$$

No caso de o reforço apresentar geometria esférica (modelo de Botas), a equação utilizada é a equação 11.

$$E_c = E_m \left[(1 - 2R) - \frac{1}{\beta \times \sqrt{R^2 + \frac{1}{\beta}}} \times \ln \left| \frac{R - \sqrt{R^2 + \frac{1}{\beta}}}{R + \sqrt{R^2 + \frac{1}{\beta}}} \right| \right]^{-1} \quad (11)$$

em que β e R podem ser retirados das equações 12 e 13.

$$\beta = \pi(m - 1) \quad (12)$$

$$R = 0,62\rho_p^{1/3} \quad (13)$$

Caso existam porosidades significativas num material, é necessário corrigir os valores dos módulos elásticos previstos de modo a incluir esse efeito. Para tal poderá ser utilizada a equação 14 [21].

$$E = E_0 \times (1 - \phi)^2 \quad (14)$$



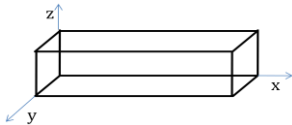
Onde, E e E_0 são, respetivamente, o módulo de Young no material poroso e no material denso (sem poros), sendo ϕ a fração volúmica da porosidade no material. Essa correção pode ser particularmente importante em objetos vazados.

Capítulo II – Materiais e Métodos

II.1 Produção das amostras

Para a produção das amostras Cu-Sn utilizou-se como materiais de partida cobre e estanho. O cobre electroliticamente puro ($>99,9$ wt.% Cu) foi adquirido à firma Francisco Soares, Lda. (Carnaxide). Para o estanho recorreram-se a 2 lotes distintos, também estes comercialmente puros. O primeiro lote de um fornecedor desconhecido apresentou por fluorescência de raios-X (XRF) teores não quantificáveis de Pb, com pureza estimada em 99,9 wt.% Sn. O segundo lote, cedido pela empresa Contibronzes - Fundição Contínua e Centrífuga, S.A (Pêro Pinheiro), indicava no seu certificado um teor de 99,9720 wt.% Sn, destacando-se como principais contaminantes, o Pb (0,0088%) e o As (0,0068%).

Tabela II.1 - Resumo da geometria e teores de Sn para cada série.

Série A		
	Nome	wt.% Sn
	LA00	0
	LA14	13,7
	LA17	17,1
	LA21	20,9
	LA27	27,1
	LA31	31,2
Série B		
	Nome	wt.% Sn
	LB00	0
	LB05	5,0
	LB10	9,9
	LB20	19,7
	LB27	27,4
	LB30	29,8
	LB32	32,0
Série C		
	Nome	wt.% Sn
	LC22	21,6
	LC27	26,9
	LC31	31,4

Para o presente estudo prepararam-se 3 séries de ligas Cu-Sn com dimensões e geometrias distintas e composições compreendidas entre 100 wt.% Cu a 32 wt.% Sn. As séries A e B são

compostas de provetes cilíndricos com 32 mm de diâmetro e alturas com ~7 e ~17 mm, respetivamente, perfazendo 13 provetes. A série C consiste unicamente em 3 provetes de geometria paralelepipedica com aproximadamente 30x60x16 mm³. A série A destinou-se a uma primeira avaliação da velocidade de propagação das ondas longitudinais, bem como a ensaios de caracterização destrutivos (análises microestruturais e medições por nanoindentação) que impunham o seu corte transversal. A série B foi preparada por exigência numa maior precisão na medição da velocidade das ondas longitudinais. A série C foi necessária para a medição mais rigorosa da velocidade de propagação das ondas transversais. Na tabela II.1 descrevem-se as composições nominais dos provetes preparados em cada série.

As ligas foram elaboradas por fundição numa mufla da marca Thermolab (temperatura máxima do forno, 1150 °C) utilizando recipientes em grafite (cadinhos para a série A e B e moldes para a série C). Sendo o carbono praticamente insolúvel no cobre [22], os recipientes em grafite, para além de não contaminarem as ligas, acrescentam a vantagem de proporcionar uma atmosfera redutora ou menos oxidante no seu interior. Para esse efeito, os recipientes de fusão foram também tapados com uma placa em grafite. Os cadinhos com geometria cilíndrica foram adquiridos à empresa Lima e Teixeira, Lda. (Lisboa). Por outro lado, o molde (grafite tipo IC5) para a fundição dos provetes paralelepipedicos, foi encomendado à empresa Eroding – Materiais e Equipamentos para a Indústria, Lda. (Marinha Grande).

Antes da primeira utilização e para a sua secagem, os recipientes em grafite permaneceram cerca de 1h a 200 °C.

Para a elaboração dos provetes metálicos o processo de fusão consistiu (1) em aquecer o forno com o(s) recipiente(s) no seu interior até à temperatura desejada, em todos os casos até 1140 °C (cerca de 55 °C acima da temperatura de fusão do cobre, 1084 °C), sendo em seguida (2) adicionada a massa de cobre desejada. Para as ligas binárias, (3) só depois de completa a fusão do cobre era adicionada a massa de estanho, reduzindo com este procedimento o tempo de exposição do estanho metálico à atmosfera. (4) Após +5 minutos a 1140 °C a mufla era desligada. As temperaturas da fusão foram controladas com o auxílio de um termopar adicional posicionado próximo do recipiente em grafite.

Em todas as séries, a etapa inicial de arrefecimento desenvolveu-se no interior da mufla com esta fechada. Para a série A, este arrefecimento era continuado até 400°C, sendo então a porta aberta. O tempo de arrefecimento da temperatura de fusão até 400 °C demorava ~5h. A 200°C, os cadinhos com o seu conteúdo eram retirados da mufla.

Para as séries B e C e para os provetes com mais de 20 wt.%Sn, o arrefecimento do forno era interrompido durante 15 minutos (patamar isotérmico) a temperaturas consideradas críticas para cada liga¹. O arrefecimento no interior da mufla fechada prosseguia de seguida até à temperatura ambiente. Este controlo do arrefecimento foi considerado necessário para os

¹ LB20 e LC21: 780 °C, 580 °C e 500 °C. LB27, LB30, LB32, LC27 e LC31: 700 °C, 580 °C e 500 °C.

provetes com maior massa e cuja composição conduzia a estruturas mais frágeis (maiores frações de fase delta). O tempo acumulado para esta condição de arrefecimento foi de ~12 h.

De modo a garantir-se o paralelismo entre duas superfícies opostas, todos os provetes foram sujeitos a retificação. Estas operações foram realizadas num equipamento da marca Sunlike no DEMI da FCT-UNL. No caso das amostras cilíndricas (série A e B) foram retificadas as respetivas bases. Para as amostras paralelepípedicas (série C), as superfícies escolhidas foram as de maior área (as restantes foram só polidas).

Para todos os provetes da série A e, no caso particular do provete LB32 da série B, de modo a garantir uma estrutura mais homogénea e reduzir o risco da presença da fase épsilon, devido a situações mais críticas de zonamento, estes foram posteriormente recozidos a 650°C e 500°C, respetivamente, durante 8h.

II.2 Análise das amostras

Para a análise dos provetes elaborados foram utilizadas diferentes técnicas de exame e análise. Nomeadamente, foram realizadas medições da velocidade de propagação de impulsos ultra-sónicos, medições de densidades (massa volúmica), análises por fluorescência de raios X (XRF) por dispersão de comprimentos de onda, difração de raios X (XRD), observações por microscopia ótica (OM) e análises por microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de energia por dispersão de raios X (SEM-EDS), bem como medições de nanoindentação.

Em primeiro lugar, para confirmar a composição média das ligas preparadas e assim avaliar a importância ou não da perda relativa de Sn por oxidação durante a fusão, procedeu-se em algumas amostras a análises de XRF num equipamento da marca Panalytical instalado no CENIMAT.

As medições da velocidade de propagação de um impulso ultrassónico, destinadas a avaliar a velocidade de propagação do som no material e assim caracterizar o seu comportamento elástico foram realizadas em equipamentos do DCM-FCT e do ISQ (Oeiras) utilizando o método de pulso-eco em aparelhos da marca Sonatest e Krautkrämer, respetivamente.

As medições da massa volúmica, indispensáveis para relacionar a velocidade de propagação com as constantes elásticas, foram realizadas segundo o método de Arquimedes no laboratório de Cerâmicos e Vidros do DCM-FCT.

Para a caracterização microestrutural recorreu-se a observações por microscopia, OM e SEM-EDS, num Leica DMI5000M e num ZEISS DSM 962, respetivamente. Estas observações

realizadas no CENIMAT incidiram sobre as secções longitudinais dos provetes recozidos da série A, polidas com pasta de diamante até $\frac{1}{4}$ μm e na condição de não contrastadas ou contrastadas com uma solução aquosa de FeCl_3 (10g de FeCl_3 e 30 ml de HCl concentrado em 120 ml de água).

Para ajudar na identificação das fases presentes, algumas das amostras foram sujeitas a análises de XRD. Os difratogramas foram obtidos nos seguintes equipamentos do CENIMAT, RIGAKU DMAX III-C e XRD PANalytical X'Pert Pro.

Como ensaios complementares de elasticidade, foram realizadas medições de nanoindentação num equipamento Nano Test da Micro Materials Ltd. Estas medições foram só efetuadas em algumas das secções preparadas metalograficamente.

A tabela II-2 resume os ensaios efetuados nos provetes preparados.

Tabela II.2 - Resumo dos ensaios realizados a cada série de amostras.

Técnica	Série A	Série B	Série C
Ultrassons	✓	✓	✓
Massa volúmica	✓	✓	✓
XRF	✓	X ^(*)	X ^(*)
XRD	✓	Só LB32	X
OM	✓	X ^(**)	X ^(**)
SEM-EDS	✓	X ^(**)	X ^(**)
Nanoindentação	LA17, LA27 e LA31	X ^(**)	X ^(**)

✓ Ensaios realizados em todos os provetes da série.

(*) Equipamento não suporta o peso e/ou dimensão dos provetes

() Provetes conservados inteiros (estes ensaios obrigavam ao corte das amostras)**

Uma descrição mais detalhada dos parâmetros experimentais praticados em cada uma das técnicas é apresentada no anexo 1.

Capítulo III - Resultados e Discussão

III.1 Composição química das ligas produzidas

Para as amostras da série A foi possível determinar por XRF os teores de estanho nas superfícies preparadas. As dimensões dos provetes das outras séries impossibilitaram essas medições no equipamento disponível. Como se pode ver pela tabela III.1, os teores determinados são próximos dos esperados, tendo em conta as quantidades relativas em peso de Cu e Sn adicionadas na produção dos provetes (veja-se a tabela II.1).

Tabela III.1 - Composições obtidas pela análise XRF

Amostra	Resultado XRF (%Sn)
LA00	0
LA14	13
LA17	17
LA21	21
LA27	26
LA31	30

III.2 Composição estrutural das amostras

Com exceção do provete LA00 (100% Cu), os ensaios de XRD realizados sobre os provetes da série A permitiram, como esperado, identificar a fase delta em todos os provetes. Por outro lado, a análise por XRD para o provete LA31 (proвете com composição aproximada para 100% de fase delta), na condição de não recozido, sugerem a presença de alguma fase épsilon, além de uma eventual fase alfa. Ensaios de XRD realizados no mesmo provete, mas após o recozimento (8h a 650°C), apontam para uma diminuição, ou talvez mesmo eliminação, da quantidade relativa da fase épsilon em favor da fase delta. Os difratogramas para o provete LA31, antes e depois de recozido, são exibidos na figura III.1.

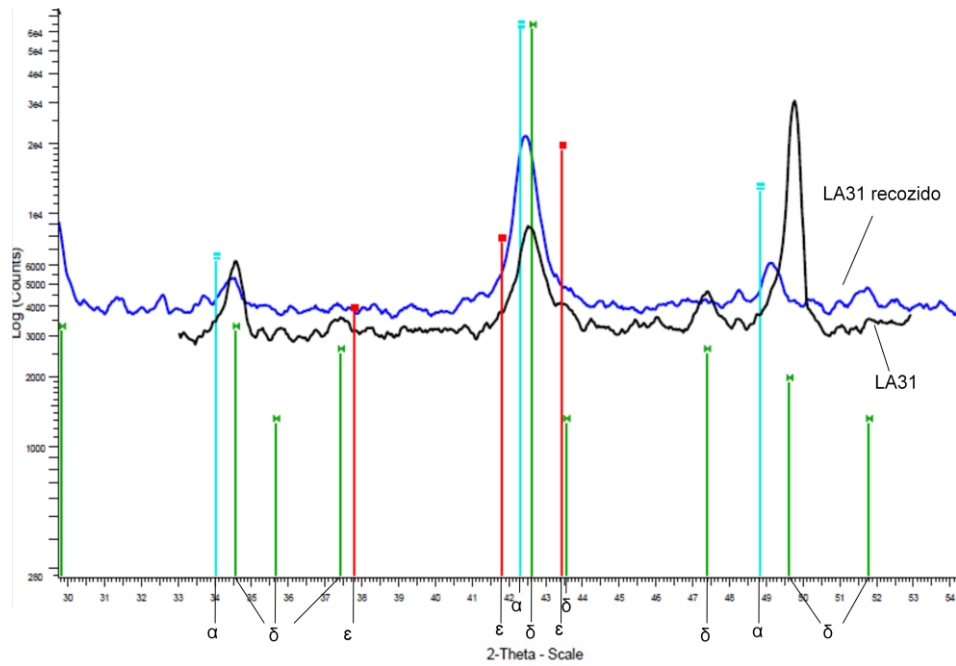


Figura III.1 - Difratomogramas para o provete LA31, antes e depois de recozido. Os resultados sugerem a existência de alguma fase epsilon antes do recozimento do provete.

Para a série B, foi só realizada difração no provete LB32 recozido (composição aproximada para 100% de fase delta, mas ligeiramente superior a do provete LA31). De modo a melhor se aferir quanto à existência de fase alfa, este ensaio foi realizado num equipamento mais sensível e com tempos de aquisição superiores (XRD PANalytical X'Pert Pro). Nesta análise só foi detetada a fase delta, como se mostra no difratograma da figura III.2.

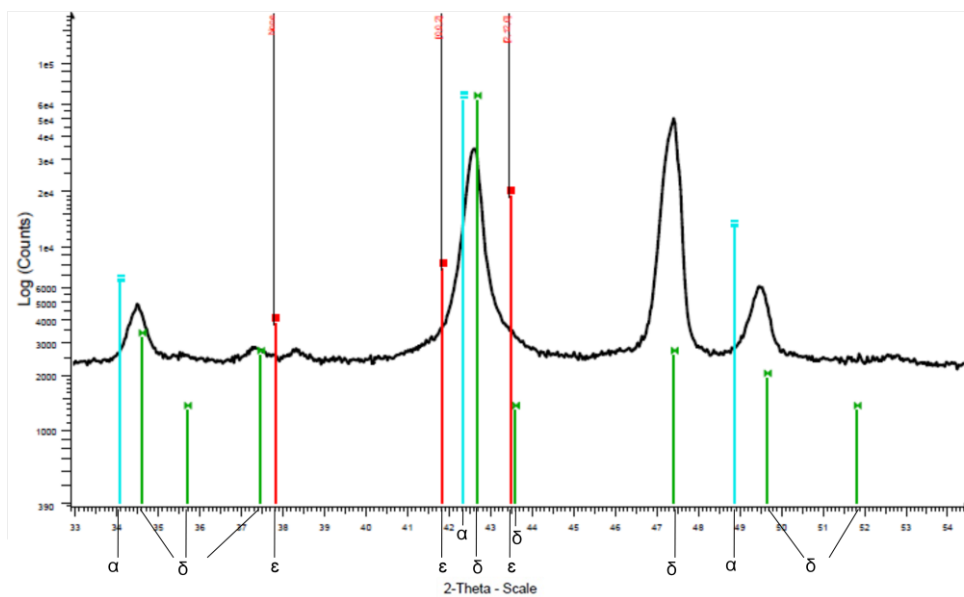


Figura III.2 - Difratomograma para a amostra LB32, onde só é identificada a fase delta.

No anexo 2, apresentam-se os difratogramas obtidos para os ensaios de XRD efetuados. Em todos os outros ensaios realizados nunca se chegou a observar a existência da fase épsilon, pelo que o material produzido foi à priori considerado como sendo constituído por fase alfa, delta ou por uma mistura destas.

Para a análise microestrutural das amostras recorreram-se a observações metalográficas de secções preparadas metalograficamente. Como já referido, estas observações foram só realizadas nos provetes da série A (após recozidos).

As observações microscópicas iniciaram-se por SEM-EDS nas secções não contrastadas das amostras da série A recozidas. Para o efeito, devido ao acentuado contraste de número atómico entre a fase alfa e a fase delta, privilegiaram-se as observações em SEM por eletrões retrodifundidos. Na figura III.3 exibe-se uma micrografia e alguns dos espectros pontuais de EDS obtidos para a amostra LA21 recozida. Nessa imagem, distinguem-se os grãos de fase alfa pró-eutectóides e os do eutectóide (alfa+delta), sendo a fase delta a de cor mais clara. As análises semi-quantitativas pontuais confirmaram uma fase delta com 33,4 wt.% de Sn (ponto 1 na figura), um teor dentro dos limites composicionais da fase delta. Medições num grão da fase alfa pró-eutectóide mostram uma variação do teor de Sn de 15,9 e 17,1 wt.% Sn (pontos 3 e 2, respetivamente). Esta variação deverá estar associada a algum zonamento residual não eliminado no recozimento.

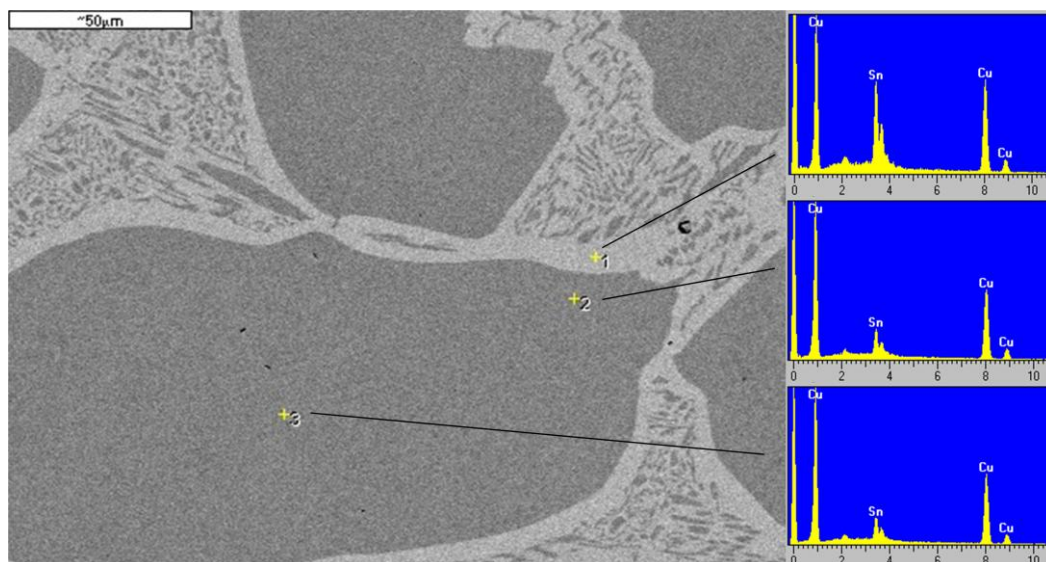


Figura III.3 - Imagens por eletrões retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA21 recozida. Distingue-se a fase pró-eutectóide alfa (cinza escura) (pontos 2 e 3) e o eutectóide bifásico (com a fase delta representada pelo ponto 1).

Para a amostra LA31, ao contrário do que era pretendido, ficou clara a existência de eutectóide e logo também de fase alfa (regiões em cinza mais escuro), como se pode verificar na figura III.4. Os resultados de EDS confirmaram para a fase delta pró-eutectóide um teor próximo de 33,4 wt.% Sn.

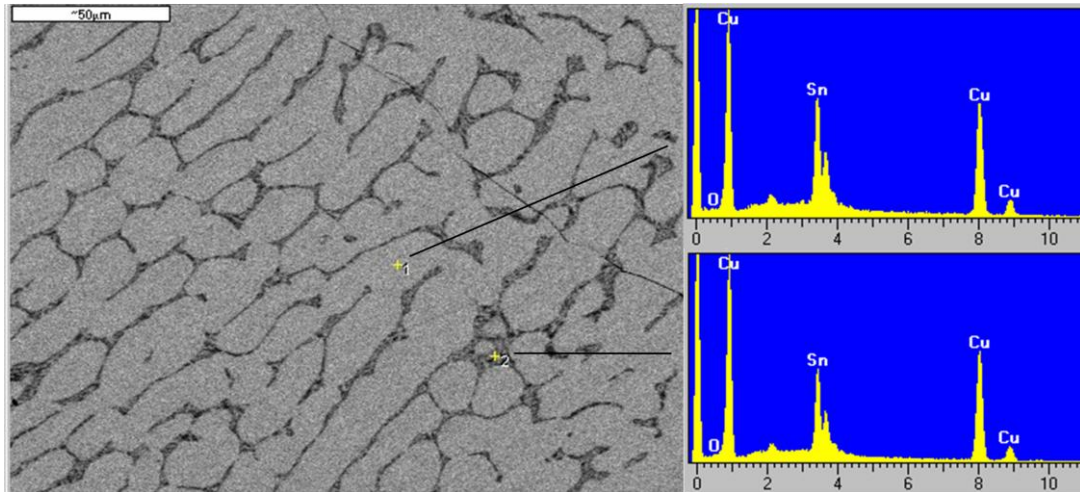


Figura III.4 - Imagens por elétrons retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA31 recozida. Distingue-se a fase pró-eutectóide delta (cinza claro) (ponto 1) e o eutectóide (ponto 2).

Para as restantes amostras podem-se encontrar os resultados de SEM-EDS no anexo 3.

Após observação por SEM-EDS, procedeu-se ao contraste químico das amostras e à sua observação por OM. Em microscopia ótica, o contraste de cor entre as fases alfa e delta ajudaram a complementar a sua caracterização microestrutural. Nas figuras seguintes, figura III.5 e figura III.6 podem-se comparar algumas micrografias observadas para as amostras desta série.

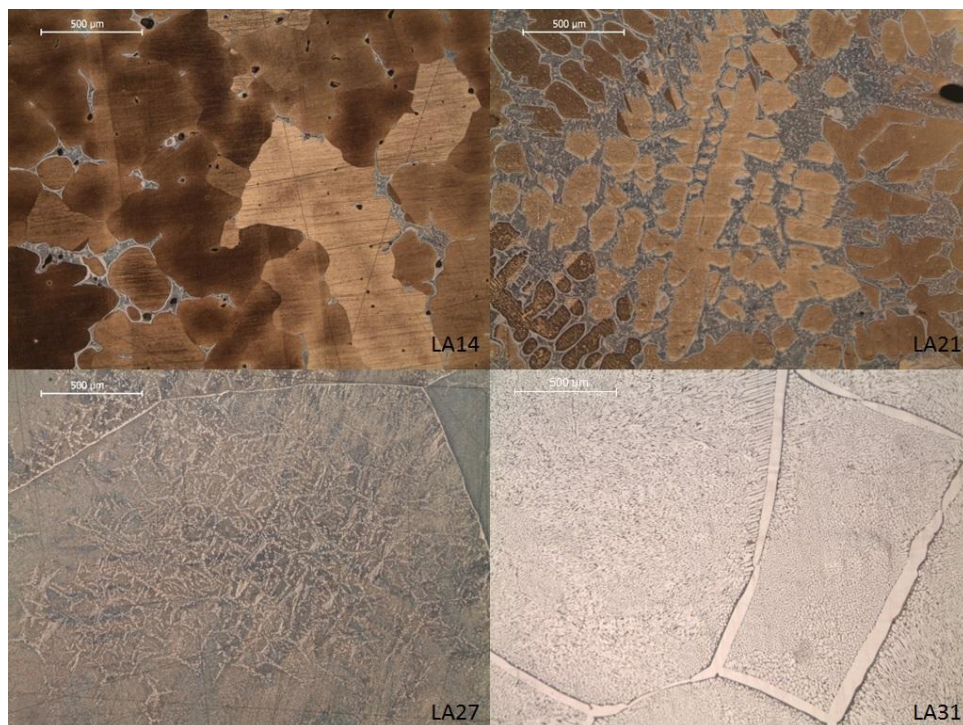


Figura III.5 - Imagens de algumas microestruturas obtidas por OM nas secções contrastadas das amostras da serie A. A presença de eutectóide e de zonamento nos grãos da fase alfa primária na amostra LA14 revelam uma homogeneização incompleta no recozimento.

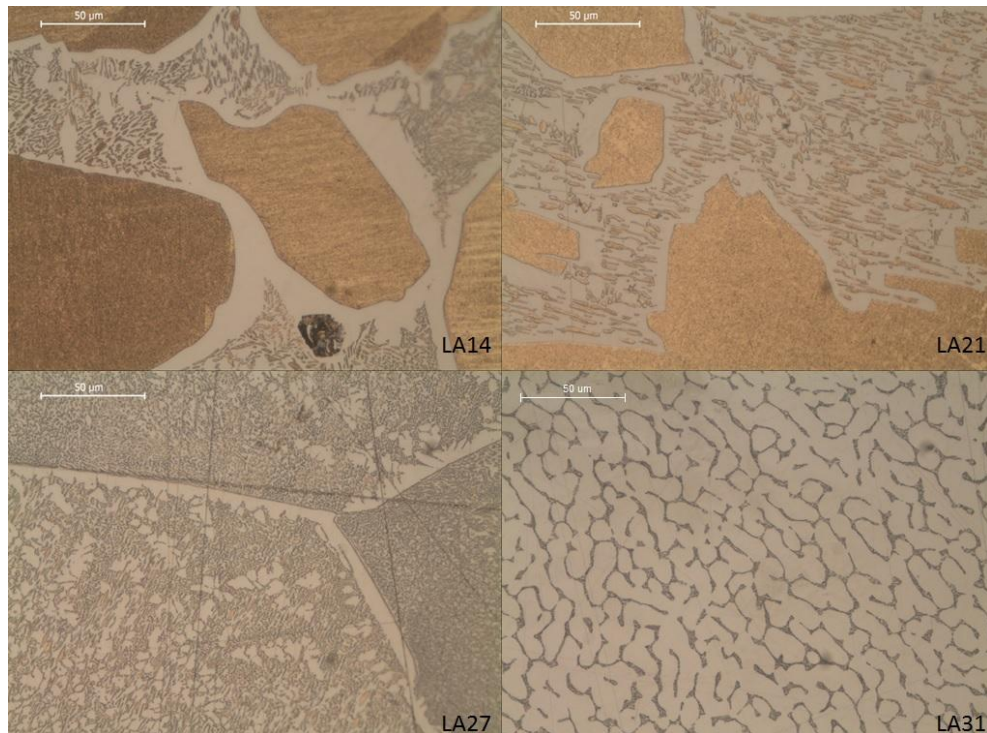


Figura III.6 - Imagens mais ampliadas das microestruturas (contrastadas) obtidas por OM nas imagens da serie A. Em todas as imagens é possível distinguir claramente o eutectóide (alfa + delta).

A amostra LA00, devido à inexistência de transformações de fase, apresentou um número de grãos muito reduzido, ou seja, um tamanho de grão elevado, como se pode ver na figura III.7. Esta amostra, em metade da sua secção, apresenta apenas 3 grãos. No anexo 4 podem ser encontradas as restantes micrografias das secções examinadas.

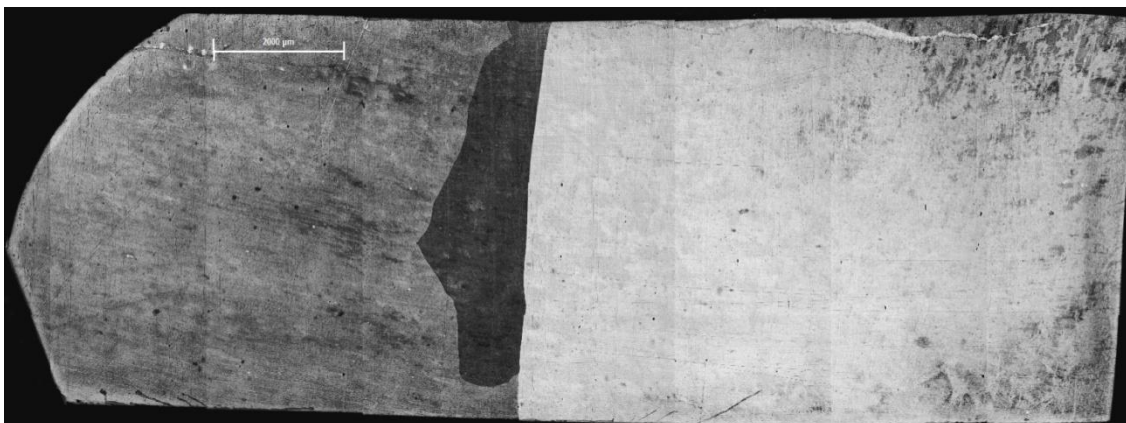


Figura III.7 - Micrografia obtida para a secção da amostra LA00.

Como se pode verificar, o tamanho de grão médio para o microconstituente pró-eutectóide (fase alfa ou delta) vai diminuindo à medida que o teor em Sn se aproxima da composição eutectóide (amostra LA27), registando-se um mínimo nesse teor. Na tabela III.2 resumem-se os resultados

do tamanho médio desse grão para as amostras da série A, estimados a partir das micrografias por OM.

Tabela III.2 - Tamanho médio de grão (microconstituente pró-eutectóide) observado para as amostras da série A.

Amostra	Tamanho de grão (μm)
LA00	> 5000
LA14	319,5
LA17	217,5
LA21	161,1
LA27	6,1
LA31	20,0

Através das imagens obtidas por SEM e OM e utilizando o programa de livre acesso de análise de imagem, ImageJ, foi também possível estimar a quantidade relativa dos microconstituintes presentes. A figura III.8 mostra um exemplo de como as imagens foram tratadas. Na tabela III.3 observam-se os valores resultantes desse tratamento, bem como a percentagem total da fase delta em cada amostra.

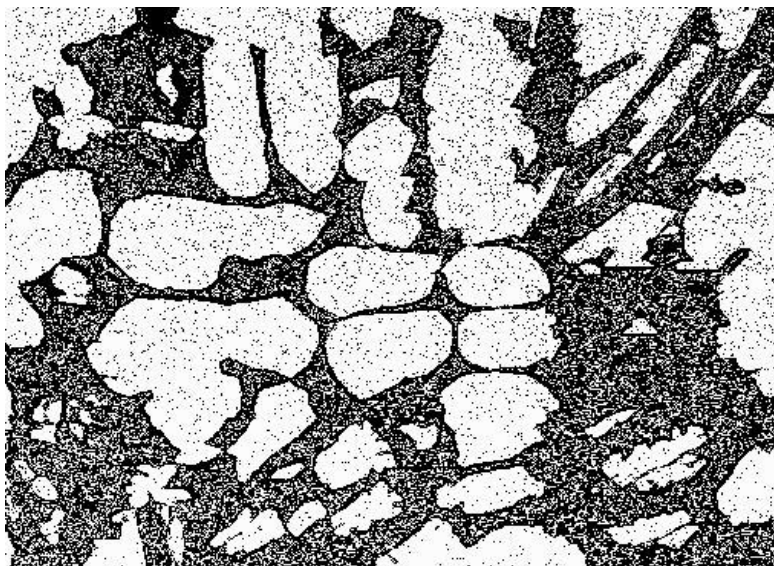


Figura III.8 - Imagem de SEM da amostra LA21 tratada com programa ImageJ. A branco as regiões assumidas como fase alfa pró-eutectóide e a negro as regiões para a mistura eutectóide.

Tabela III.3 - Tabela com os resultados estimados das quantidades de fase presentes utilizando o software de análise de imagem ImageJ.

Provete	%alfa pró-eutectóide	%eutectóide	%delta pró-eutectóide	%total delta
LA00	100	0		0
LA14	94,0	6,0		4,2
LA17	67,0	33,0		22,8
LA21	60,5	39,5		27,3
LA27		57,9	42,1	82,1
LA31		28,5	71,5	91,2

Na figura III.9 encontra-se o gráfico da percentagem de fase delta em função do teor em estanho, bem como os valores teóricos esperados (de acordo com o diagrama de fases para a condição de recozimento exibido na figura I.1). Como se pode verificar as quantidades relativas observadas são próximas das previstas pelo diagrama de fases.

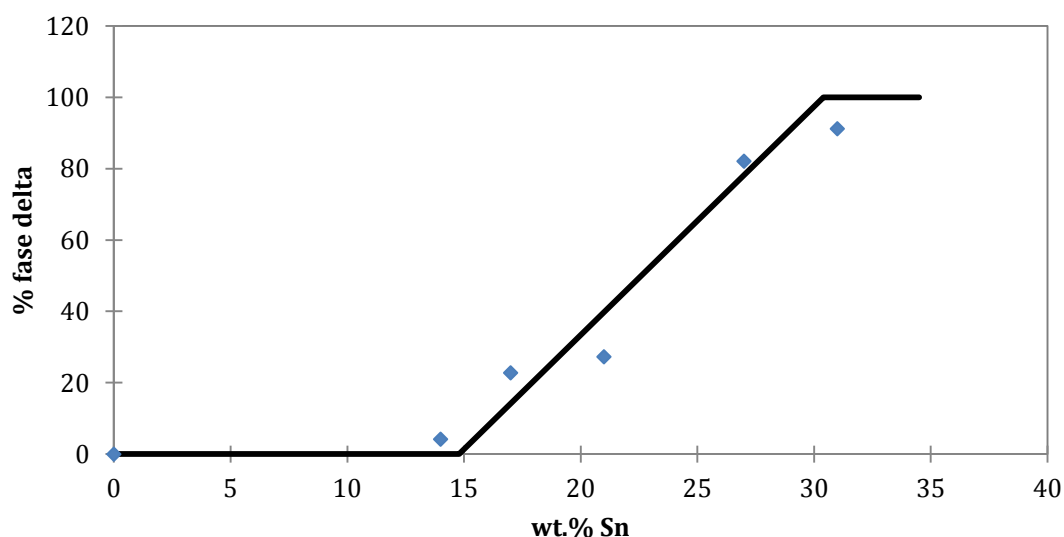


Figura III.9 - Valores da quantidade de fase delta em função do teor de Sn para as amostras da série A, e a contínuo, os valores calculados pelo diagrama de fases (figura I.1) para a condição de recozido.

III.3 Módulos elásticos

Pela técnica de ultrassons com o método pulso-eco foi possível determinar as velocidades de propagação do som nos diversos provetes. Neste trabalho foi ignorado qualquer efeito de refração das ondas sonoras transversais entre a sonda e o provete. Os equipamentos utilizados foram previamente calibrados com um padrão em aço de baixo carbono (matriz ferrítica). Para os provetes da série A, tendo em conta a densidade determinada anteriormente,

obteve-se para o módulo elástico P os valores apresentados na tabela III.4. Os valores para P resultam da aplicação da equação 3. Para os provetes da série A e B, devido à menor dimensão dos mesmos, só foi possível determinar as velocidades para as ondas longitudinais.

Tabela III.4 - Resultados obtidos da velocidade do som, da massa volúmica e do respetivo módulo elástico P para os provetes da série A (medições realizadas no ISQ).

Proвете	C_p (m/s)	ρ (kg/m ³)	P (GPa)
LA00	4507	8950	181,8
LA14	5847	8667	296,3
LA17	4638	8870	190,9
LA21	4652	8929	193,3
LA27	4864	8943	211,6
LA31	4591	8948	188,6

Observando a tabela III.4, respeitante às medições para a série A, é possível reconhecer que os valores elásticos da amostra LA14 se encontram fora da tendência geral, em resultado da velocidade medida apresentar um valor muito acima do esperado. A densidade também apresenta um valor desviado dos restantes. Esta amostra deverá apresentar algum defeito estrutural importante, como seja(m) vazio(s).

Os valores para a série B podem ser consultados na tabela III.5. Como se pode observar, o módulo P para a amostra LB10 é significativamente inferior aos restantes. Este desvio poderá ser explicado pelo acentuado efeito do teor de Sn nas constantes elásticas nas ligas hipoeutectóides, tal como se observa nos resultados recolhidos da literatura (tabela I.1).

Tabela III.5 - Resultados para a série B das medidas de ultrassons no ISQ e na FCT.

Proвете	C_p (m/s) (ISQ)	C_p (m/s) (FCT)	ρ (kg/m ³)	P (GPa) (ISQ)	P (GPa) (FCT)
LB00	4698		8815	194,6	
LB05	4309		8849	164,2	
LB10	3934		8744	135,4	
LB20	4524	4527	8930	182,7	183,0
LB27	4537	4521	8983	184,9	183,6
LB30	4523	4548	8948	183,1	185,1
LB32	4535	4535	8976	184,6	184,6

No gráfico seguinte, figura III.10, pode-se comparar os resultados do módulo P das amostras da série A (medições realizadas no ISQ) com os da série B (realizados no ISQ e na FCT).

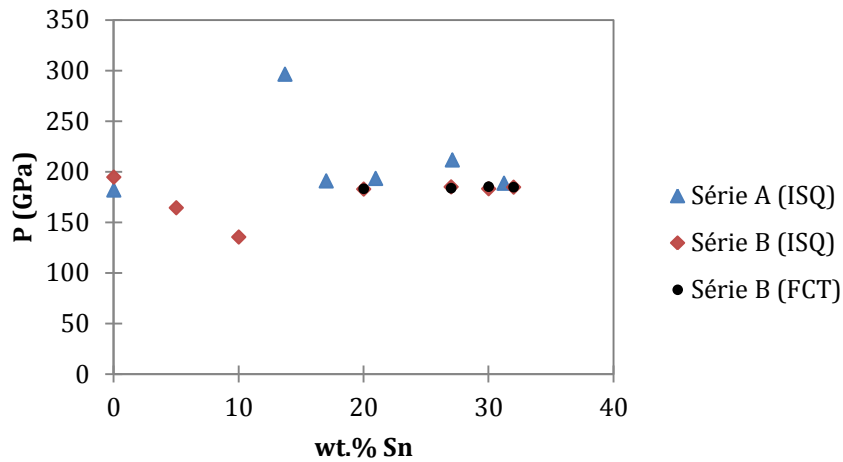


Figura III.10 - Comparação dos valores do módulo P entre a série A e B.

Tendo em conta as características dos provetes fabricados e os resultados obtidos, pode-se verificar que o facto dos provetes com baixo teor em Sn apresentarem um tamanho de grão elevado, resultou numa significativa atenuação do impulso sonoro, fazendo com que os resultados para esses teores sejam mais imprecisos. Na figura III.11, é possível observar o efeito mencionado. Para os provetes com elevados teores em Sn, correspondendo às microestruturas com um grão mais fino, os ecos apresentam uma intensidade mais alta, sendo as intensidades máximas observadas para a amostra LB27, exatamente a amostra com o grão mais fino.

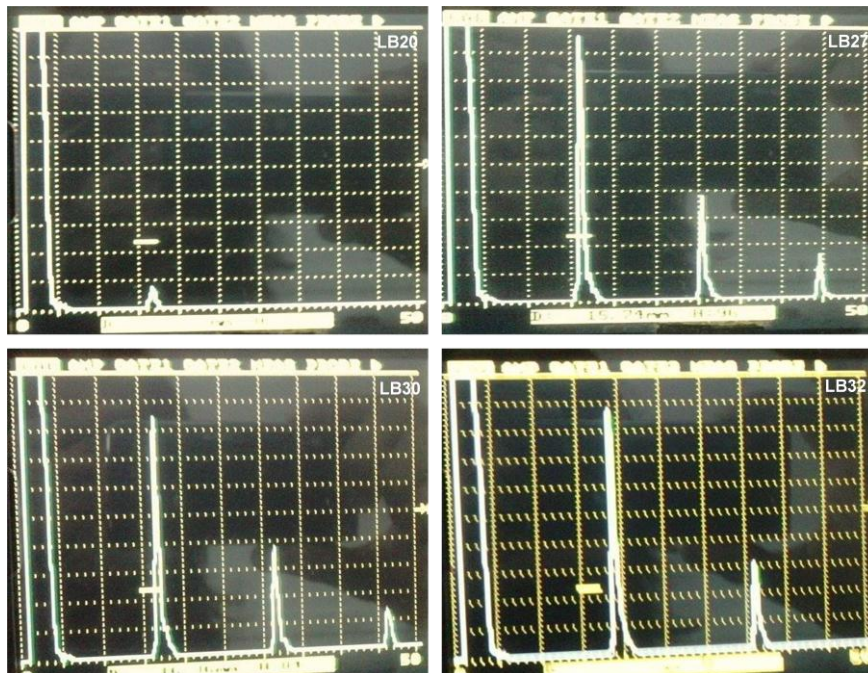


Figura III.11 - Resultados do espectro utilizando uma sonda longitudinal para as amostras LB20, LB27, LB30 e LB32. Distingue-se claramente a elevada atenuação do eco na amostra com menor teor de Sn.

Os provetes da série C, com uma geometria mais adequada à medição da velocidade das ondas transversais permitiram uma medição mais reprodutível desta característica. Na tabela III.6 encontram-se os valores médios das velocidades do som, registados segundo a direção L1 (direção z de acordo com a figura inserida na Tabela II.1) bem como os valores resultantes para os módulos.

Tabela III.6 - Resultados obtidos para as velocidades do som, massa volúmica e constantes elásticas para os provetes da série C.

Proвете	C_p (m/s)	C_s (m/s)	ρ (kg/m ³)	P (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν
LC22	4565±9	2493	8962	186,8	143,5	55,7	112,5	0,287
LC27	4494±7	2595	8998	181,8	151,5	60,6	101,0	0,250
LC31	4531±2	2632	8981	183,7	154,9	62,2	101,4	0,245

Na tabela III.7 podem-se encontrar os valores para os módulos elásticos nas direções L2 e L3, direção y e x respetivamente, utilizando os valores já determinados para as ondas transversais segundo a direção L1, única direção favorável à medição da velocidade de propagação destas ondas.

Tabela III.7 - Resultados obtidos para as direções L2 e L3 dos provetes da série C, utilizando os valores das ondas transversais obtidos na direção L1.

Direção	Proвете	C_p (m/s)	P (GPa)	E (GPa)	K (GPa)
L2	LC22	4553	185,8	142,7	111,5
	LC27	4550	186,3	155,3	105,5
	LC31	4582	188,6	158,5	105,6
L3	LC22	4558	186,2	143,0	111,9
	LC27	4570	188,0	156,7	107,2
	LC31	4578	188,3	158,2	105,6

Analisando os conjuntos de resultados para a série C, observa-se que o valor da velocidade das ondas longitudinais se mantém aproximadamente indiferente ao teor de Sn. Pelo contrário, a velocidade das ondas transversais (medidas segundo a direção L1) aumenta sucessivamente com Sn. Isto resulta numa diminuição de ν e aumento de E com o teor de Sn. Também é possível observar que na direção L3, o módulo P é o que apresenta uma linearidade maior. Este facto pode ser melhor observado na figura III.12. Tal deve resultar da medição nesta direção abranger a dimensão maior dos provetes, ou seja, para além do maior atraso pulso-eco, a onda deverá atravessar um número de grãos significativamente superior. Assim, ignorando questões anisotrópicas, serão considerados como valores mais representativos para as ondas longitudinais os resultados segundo a direção L3.

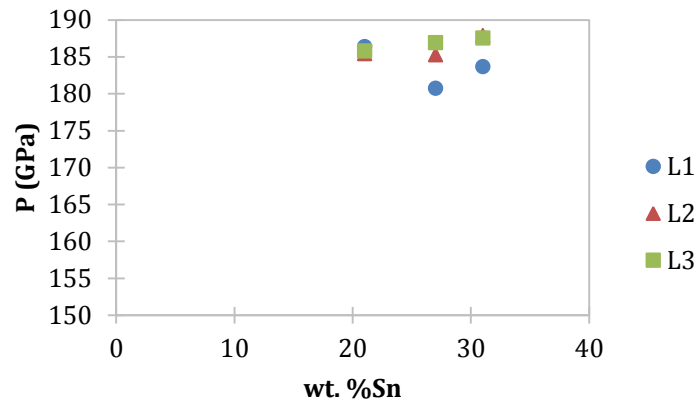


Figura III.12 - Comparação dos valores do módulo P nas três direções para os provetes da série C. Como se pode observar, na direcção L3, este módulo apresenta uma maior linearidade.

Utilizando a técnica de indentação a nível nanométrico, e recorrendo ao coeficiente de Poisson calculado utilizando a técnica de ultrassons, foi possível estimar o módulo de Young da fase delta. Para tal utilizou-se o provete LA31 pois este é o que apresenta a maior quantidade de fase delta.

Na figura III.13 comparam-se os valores do módulo de Young do provete LC31 obtidos por ultrassons e por nanoindentação.

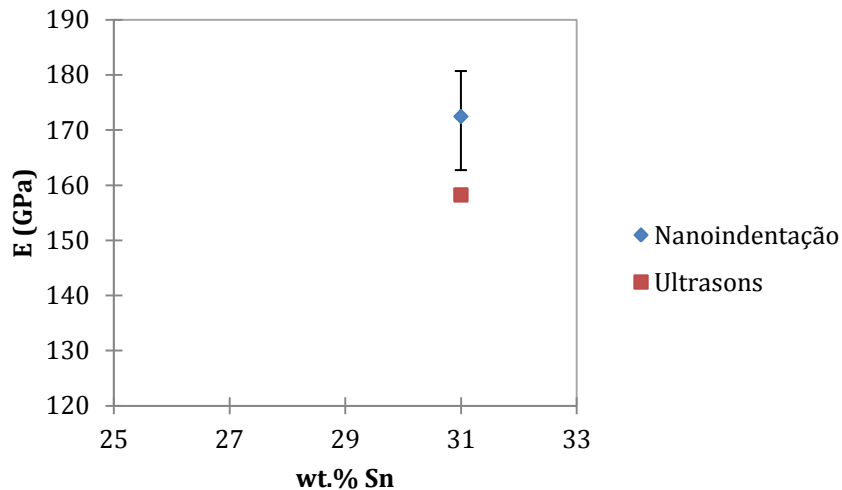


Figura III.13 - Comparação entre os resultados obtidos pela técnica de ultrassons e nanoindentações.

Como se pode verificar, o valor obtido por ultrassons encontra-se abaixo dos valores obtidos por nanoindentação. Em primeiro lugar, esta diferença poderá dever-se a que o impulso sonoro, ao contrário da medição por nanoindentação, ser afetado pela estrutura policristalina do material. Outras heterogeneidades físicas, como as microporosidades, também devem influenciar os valores elásticos determinados.

De modo a aferir o efeito da porosidade, começou-se por determinar a densidade de poros na amostra A31. Recorrendo ao programa ImageJ e analisando as microestruturas obtidas por OM e SEM, concluiu-se por uma porosidade sempre inferior a 2 %. Considerando como E_0 o valor do módulo de Young obtido por nanoindentação (equivalente ao material denso) e assumindo um valor máximo de 2% para a porosidade, resulta pela equação 11, para o material poroso:

$$E = 172,4 \times (1 - 0,02)^2 = 165,6 \text{ GPa}$$

Verifica-se com esta correção um decréscimo do valor do módulo em cerca de 4 %, contudo a porosidade não justifica, por si só, a diferença dos valores obtidos entre as duas técnicas. Outro fator que pode contribuir para esta diferença é a existência de um regime de deformação plástica quando utilizando um indentador. Esta deformação contribui para um aumento ligeiro do valor registado para o módulo Young podendo este ser evitado por meio de um ensaio dinâmico [23]. Assim, a diferença de resultados obtida com as duas técnicas deverá resultar de uma soma de contribuições dos efeitos mencionados.

Na figura III.14 encontra-se um gráfico do módulo de Young em função do teor de Sn. Para os baixos teores de Sn representam-se os valores encontrados na bibliografia e para os altos teores de Sn os resultados aqui conseguidos. Estes resultados sugerem uma diminuição com o teor de Sn do módulo elástico no domínio monofásico da fase alfa (0 a ~15 wt.% Sn). Com o aparecimento da fase delta o valor da mistura aumenta continuamente até se atingir a composição do intermetálico.

Para finalizar, comparam-se as previsões segundo os modelos de Paul e de Botas. Para esse fim foi assumido que o valor do módulo de Young da fase alfa próxima da saturação é igual ao encontrando na literatura para 10 wt.% Sn.

Desta comparação conclui-se, considerando como constituintes as fases alfa e delta, que os resultados não se adequam às previsões pelos modelos. Também, e tendo em consideração o intervalo de composições limitado da série C que foi usada para a determinação dos módulos elásticos, os resultados experimentais são insuficientes para outras considerações.

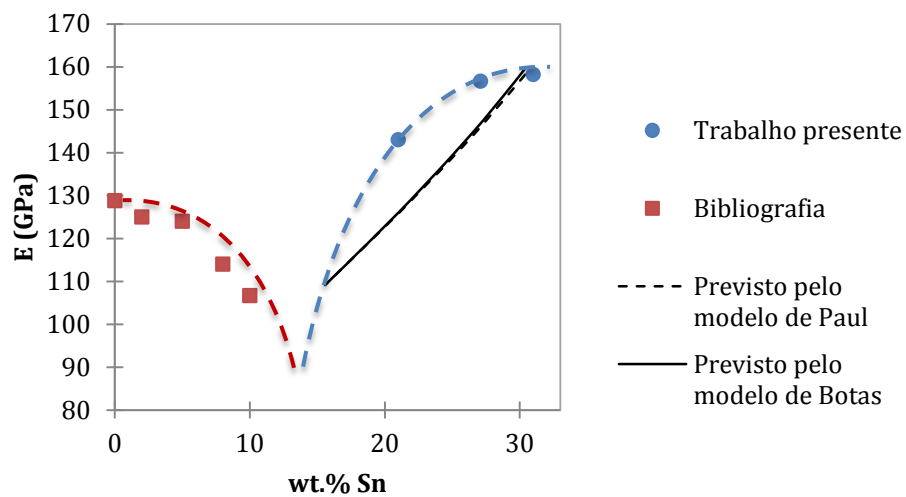


Figura III.14 - Previsão pelo modelo de Paul e Botas do módulo de Young com o aumento do teor de Sn, utilizando os dados bibliográficos para as ligas de baixo teor em Sn e os resultados obtidos para as de alto teor em Sn. A tracejado, a tendência esperada para as ligas de baixo e alto teor em Sn.

Capítulo IV - Conclusões e Perspetivas Futuras

Através das análises de XRF e XRD pode-se confirmar que o método de produção das amostras foi o adequado para o caso de estudo, não tendo havido perda significativa de Sn durante a fundição e sendo que as fases presentes estavam entre as pretendidas. As técnicas de microscopia permitiram verificar que a microestrutura resultante é aquela que se esperaria encontrar segundo o diagrama de fases metaestável para o sistema Cu-Sn.

Com a realização deste trabalho foram determinados os valores das constantes elásticas para os bronzes de alto teor em Sn. Como se pode observar na figura III.14, os valores do módulo de Young descem até se atingir o teor próximo da saturação de Sn na fase alfa (~15 wt.% Sn). A partir deste teor, a presença da fase delta faz aumentar o valor do módulo de Young, até se atingir um máximo para a composição da fase delta. Foi possível também observar, que para estas condições de arrefecimento, a técnica de ultrassons não se adequou aos provetes preparados com um teor inferior a ~21 wt.% Sn. Esta limitação foi devida ao elevado tamanho de grão para a fase alfa pró-eutectóide produzida. Os ensaios de nanoindentação sobre a fase delta, quando comparados com os obtidos pela técnica de ultrassons, apresentaram um módulo elástico superior. Esta diferença é explicada pela combinação de vários fatores, uma vez que a porosidade, normalmente importante em metais vazados não se apresentou em quantidade suficiente para justificar, por si só, a diferença obtida entre as técnicas de medição.

Num trabalho próximo será de maior interesse realizar medições num número mais elevado de composições, especialmente para as ligas de mais alto teor em Sn nas regiões hipo e hiper-eutectóide. Outras ligas, como bronzes com chumbo, também deverão ser experimentadas. Provetes com maiores dimensões ou com outras geometrias mais adequadas à medição das velocidades de propagação do som são aconselhados. Para ultrapassar o efeito nas medições da refração do impulso sonoro na interface sensor/material, equipamentos com o emissor/recetor separados são os mais adequados. Para os baixos teores de Sn, de modo a efetuar uma medição válida para a velocidade de propagação do som, poderá ser útil a utilização de um agente nucleante. Contudo, com o uso deste aditivo as peças formadas não iriam apresentar microestruturas comparáveis.

Capítulo V – Bibliografia

- [1] J. Bayley, R. Bryant, and C. Heighway, "A tenth-century bell-pit and bell-mould from St Oswald's Priory, Gloucester", *Medieval Archaeology*, vol. 37, pp. 224-236, 1993.
- [2] M. L. Young, F. Casadio, S. Schnepf, J. Almer, D. R. Haefner, and D. C. Dunand, "Synchrotron X-ray diffraction and imaging of ancient Chinese bronzes", *Appl. Phys. A*, vol. 83, no. 2, pp. 163–168, 2006.
- [3] D. Hanson and W. Pell-Walpole, *Chill Cast Tin Bronzes*. London: Edward Arnold, 1951.
- [4] N. D. Meeks, "Tin-Rich Surfaces on Bronze-Some Experimental and Archaeological Considerations," *Archaeometry*, vol. 28, no. 2, pp. 133–162, 1986.
- [5] L. Sebastian, *História da fundição sineira em Portugal*, 1ª ed, Coruche: Camara Municipal de Coruche, 2008.
- [6] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8ª ed, EUA: John Wiley and Sons, 2009.
- [7] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3ª ed. London: McGraw-Hill, 1986.
- [8] Centre d'Information du Cuivre Laitons et alliages, "Les bronzes.", [Online]. Available: http://www.copperalliance.fr/docs/librariesprovider18/proprietes-du-cuivre-et-alliages/les-proprietes-du-cuivre-et-de-ses-alliages/04_bronzes.pdf?sfvrsn=2. [23 de Novembro de 2013].
- [9] H. M. Ledbetter, "Sound velocities and elastic-constant averaging for polycrystalline copper," *J. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 10, pp. 1879–1984, 1980.
- [10] Centre d'Information du Cuivre Laitons et alliages "Copper-Tin alloys Cu Sn2.", [Online]. Available: <http://www.cuivre.org/contenu/docs/doc/pdf/CuSn/CuSn2.pdf>. [24 de Novembro de 2013].
- [11] Centre d'Information du Cuivre Laitons et alliages "Copper-Tin alloys Cu Sn5.", [Online]. Available: <http://www.cuivre.org/contenu/docs/doc/pdf/CuSn/CuSn5.pdf>. [23 de Novembro de 2013].
- [12] Centre d'Information du Cuivre Laitons et alliages "Copper-Tin alloys Cu Sn8.", [Online]. Available: <http://www.cuivre.org/contenu/docs/doc/pdf/CuSn/CuSn8.pdf>. [23 de Novembro de 2013].
- [13] A. Tavakoli, "Development of Tin-Bronze and Copper Based Journal Bearing Materials with Triballoy Alloy Additives", Dissertação de Mestrado, Universidade de Carleton, Canada, 2007.
- [14] B. Subrahmanvan, "Elastic Moduli of some complicated binary alloys systems," *Mater. Trans.*, vol. 13, no. 2, pp. 93–95, 1971.
- [15] C. C. Lee, P. J. Wang, and J. S. Kim, "Are Intermetallics in Solder Joints Really Brittle?" Proceedings of the 57th Electronic Components and Technology Conference, Reno, USA, 2007 pp. 648–652.
- [16] A. Wolfenden, *Dynamic Elastic Modulus Measurements in Materials*, 1ª ed. EUA: ASTM, 1990.

- [17] J. Zhang, R. D. Andrus, and C. H. Juang, "Normalized Shear Modulus and Material Damping Ratio Relationships," *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.*, vol. 131, no. 4, pp. 453–464, 2005.
- [18] L. Qixian and J. H. Bungeyt, "Using compression wave ultrasonic transducers to measure the velocity of surface waves and hence determine dynamic modulus of elasticity for concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 237–242, 1996.
- [19] B. Budiansky, "On The Elastic Moduli Of Some Heterogeneous Materials," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, no. 4, pp. 223–227, 1965.
- [20] J. D. Botas, A. Velhinho, and R. J. C. Silva, "Elastic Behaviour of Spherical Particles Reinforced Metal-Matrix Composites," *Mater. Sci. Forum*, vol. 587–588, pp. 202–206, 2008.
- [21] W. Pabst and E. Gregorová, "New relation for the porosity dependence of the effective tensile modulus of brittle materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 10, pp. 3501–3503, 2004.
- [22] M. T. Marques, J. B. Correia, and O. Conde, "Carbon solubility in nanostructured copper," *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 7, pp. 963–967, 2004.
- [23] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.

Capítulo VI - Anexos

Anexo 1 - Parâmetros das técnicas utilizadas

De seguida segue-se alguns parâmetros e informações importantes sobre as técnicas utilizadas.

XRD - No aparelho RIGAKU DMAX III-C foi utilizada uma tensão aplica de 40 KV e Corrente de 30 mA. Tempo de aquisição 2 s e passo de 0,04 °. No XRD PANalytical X'Pert Pro foi utilizada uma tensão de 45 kV e uma corrente de 40 mA. O tempo de aquisição foi de 24,765 s e um passo de 0,0334 °. Em ambos os casos foi utilizada uma geometria Bragg-Brentano e radiação Cu K- α .

XRF - Foi utilizado um espectrómetro sequencial de fluorescência de raios X por dispersão em comprimentos de onda com fluxo de He e uma ampola de Rh. A análise semiquantitativa foi efectuada utilizando o programa SuperQ IQ+.

Densidades - Foram realizadas medições às massas secas (m), massa húmida ou saturada em água (m_h) e imersas em água (m_i), sendo as densidades retiradas pela seguinte equação:

$$\rho = \rho_{\text{água}} * \frac{m_s}{(m_h - m_i)}$$

Ultrassons - Aparelhos calibrados segundo a ISO 7963. Nas instalações do ISQ os provetes da série A, B e C, para os de teor inferior a 20 wt.% Sn foi utilizada uma sonda K1SM, nos provetes de teor igual ou superior foi utilizada uma sonda MSEB-4. Para a medição das ondas transversais, para os provetes LC31 e LC27 foi utilizada uma sonda MWB45-4 enquanto que para o provete LC21 foi utilizada uma sonda MWB45-2. Na FCT foi utilizada uma sonda SLM5-10 para todas as amostras.

Nanoindentações - Carga máxima aplicada de 20mN. Tempo até chegar à carga máxima de 30s, ficando outros 30s na carga máxima. Valor da carga desce até 10% do valor máximo onde permanece 30s.

Anexo 2 - Difratomogramas

Nas figuras VI.1 a VI.6 apresentam-se os difratogramas das amostras da série A obtidos no RIGAKU DMAX III-C.

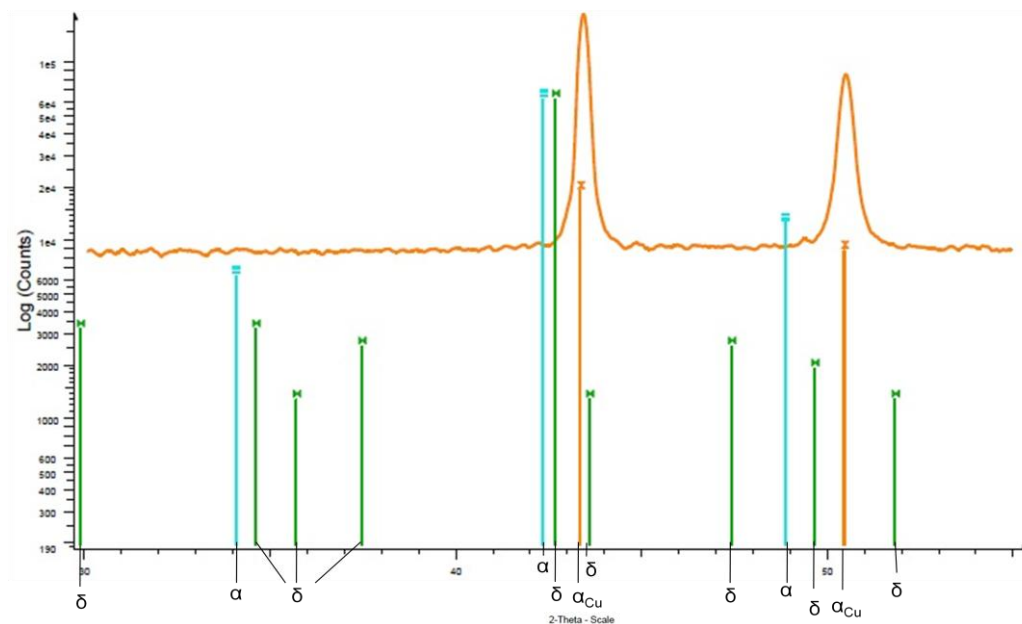


Figura VI.1 - Difrátograma do provete LA00.

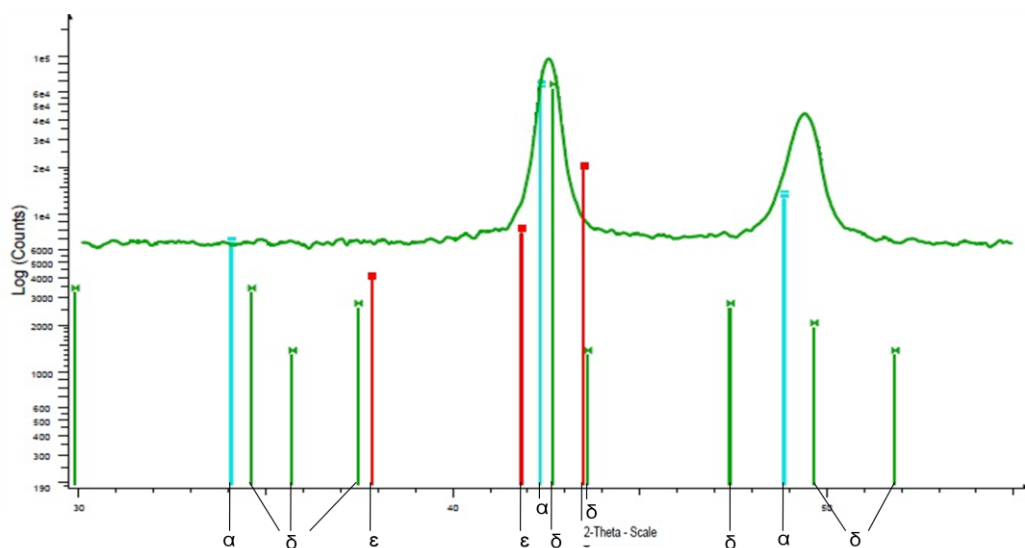


Figura VI.2 - Difrátograma do provete LA14.

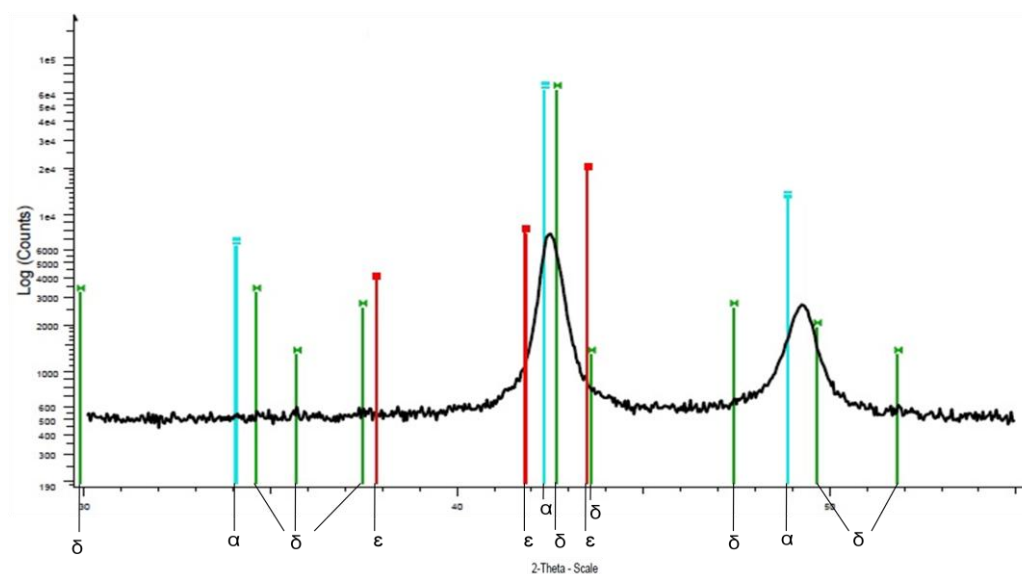


Figura VI.3 - Difratoograma do provete LA17.

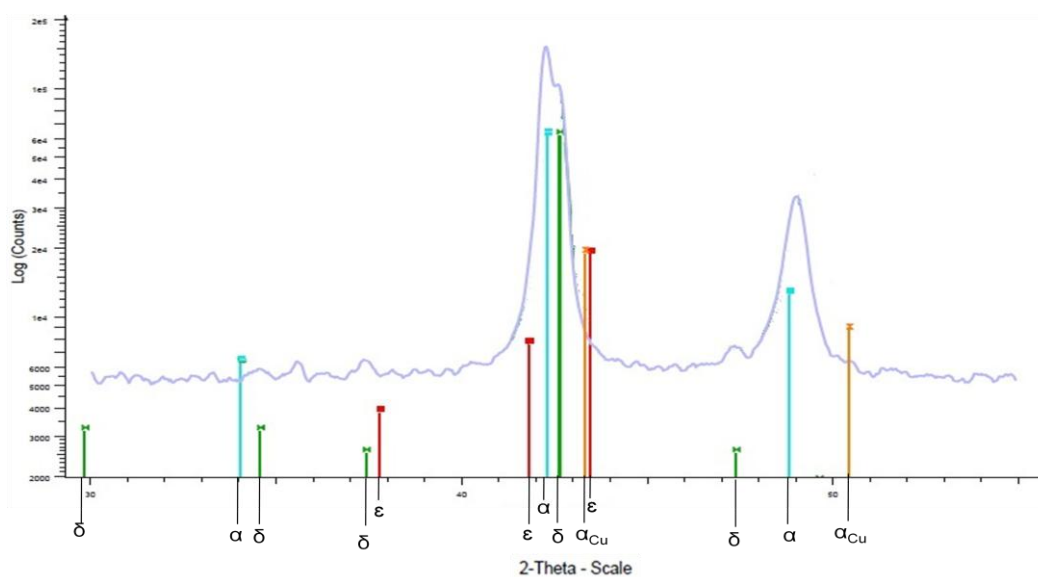


Figura VI.4 . Difratoograma para o provete LA21.

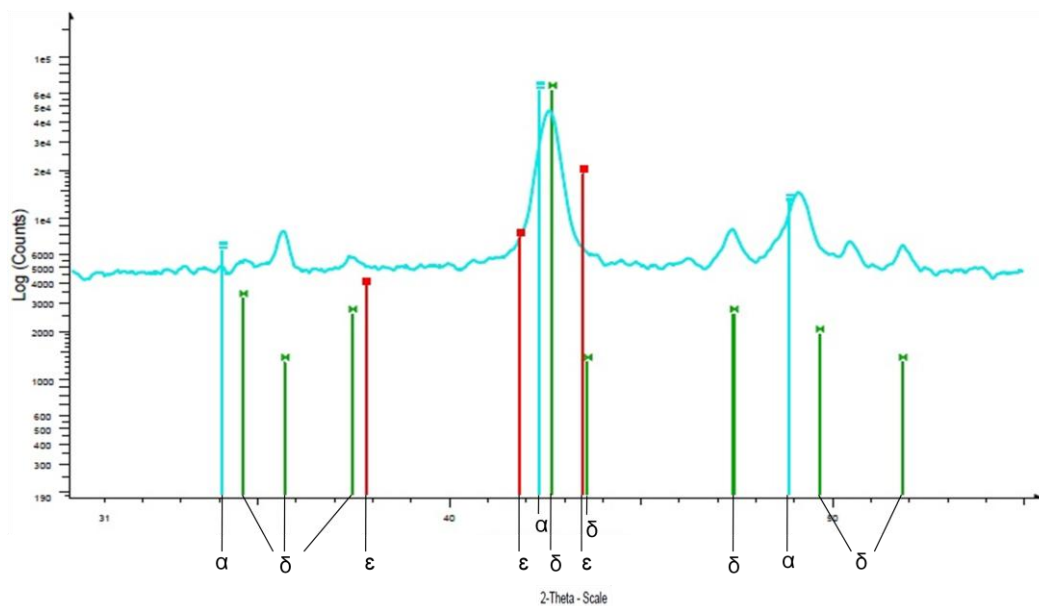


Figura VI.5 . Difratoograma para o provete LA27.

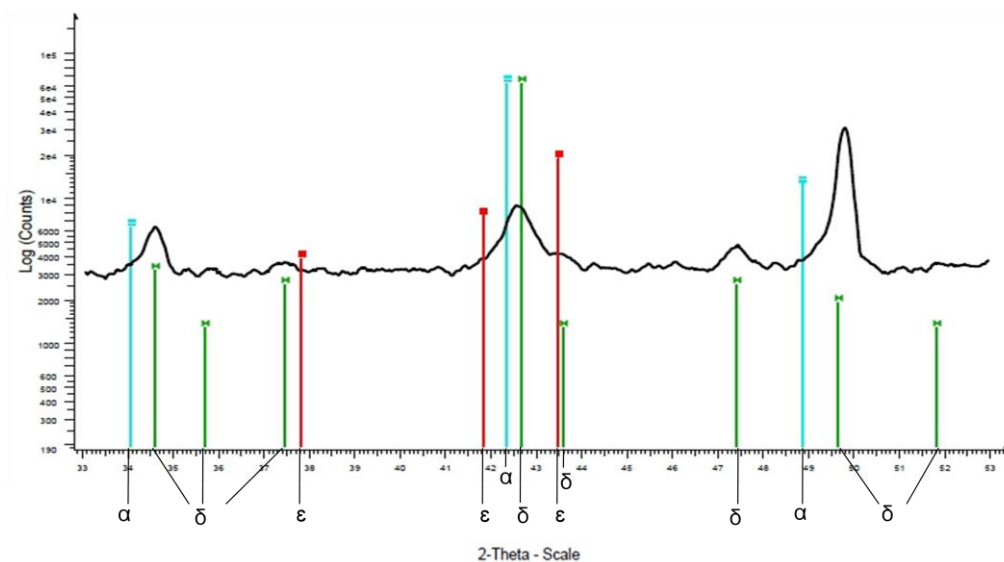


Figura VI.6 - Difratoograma para o provete LA31.

Anexo 3 - Resultados de SEM-EDS

Nas figuras seguintes apresentam-se os restantes resultados para o SEM-EDS.

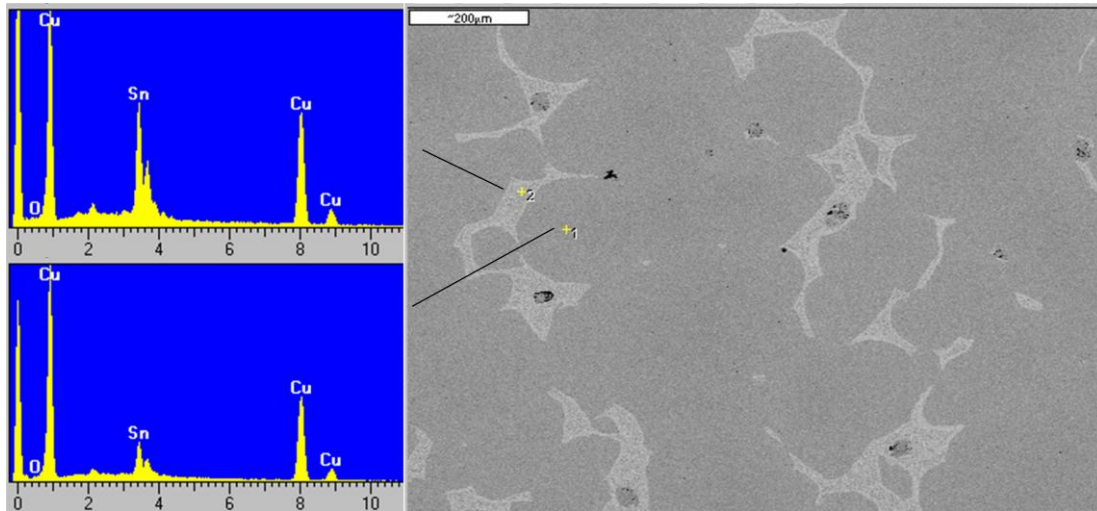


Figura VI.7 - Imagens por electrões retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA14 recozida. Distingue-se a fase pró-eutectóide alfa (cinza escura) e o eutectóide. No ponto 1 obteve-se uma composição de 16,25 wt.% Sn e no ponto 2 de 31,82 wt.% Sn.

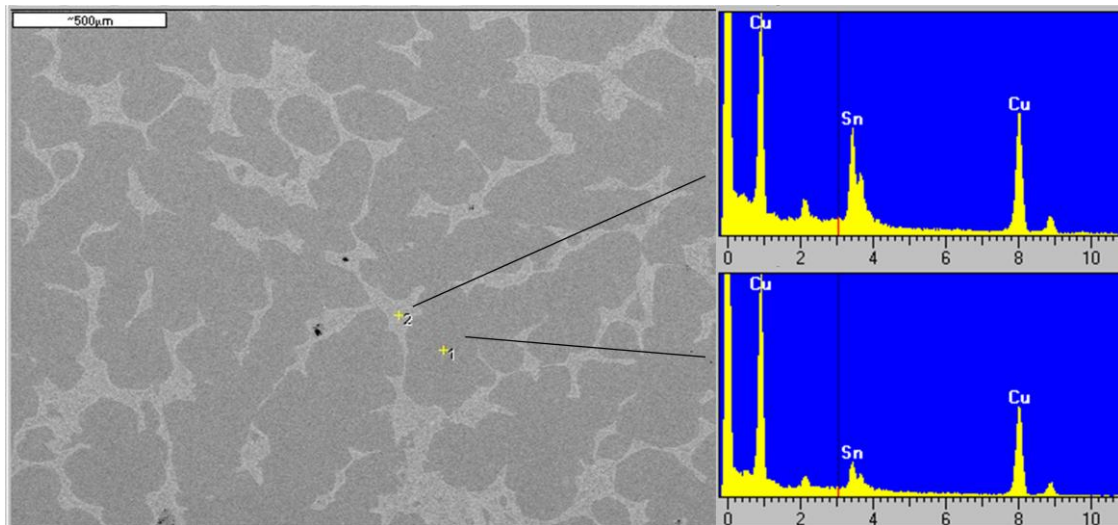


Figura VI.8 - Imagens por electrões retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA17 recozida. Distingue-se a fase pró-eutectóide alfa (cinza escura) e o eutectóide. No ponto 1 obteve-se uma composição de 13,33 wt.% Sn e no ponto 2 de 29,11 wt.% Sn.

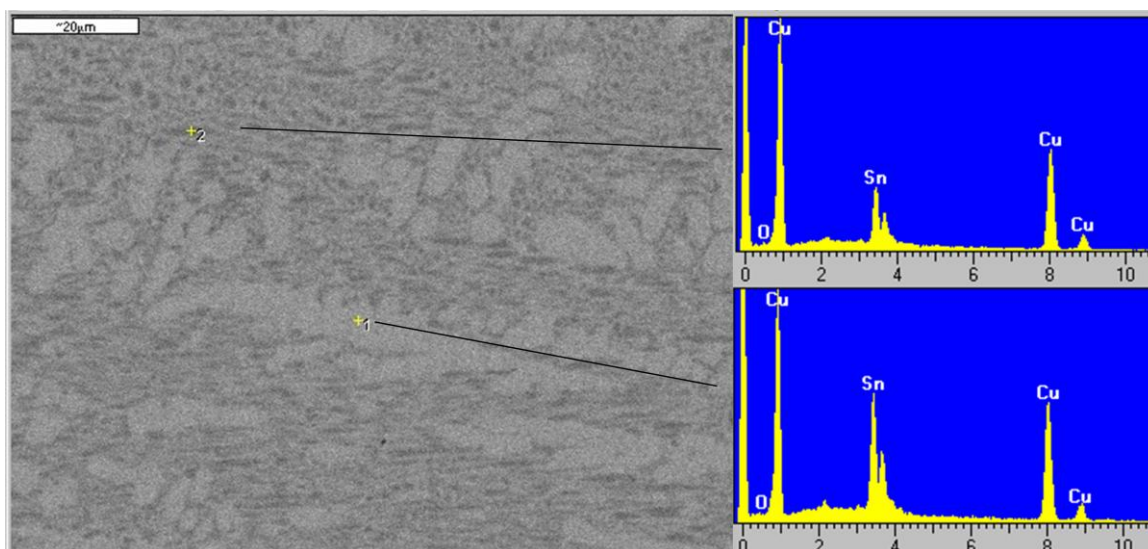


Figura VI.9 - Imagens por electrões retrodifundidos e espectros EDS pontuais observados por SEM-EDS na amostra LA27 recozida. Devido ao grão muito refinado não se consegue distinguir as fases presentes. No ponto 1 obteve-se uma composição de 32,37 wt.% Sn e no ponto 2 de 27,11 wt.% Sn.

Anexo 4 - Resultados OM.

Nas figuras VI.10 até à VI.13 apresentam-se as restantes micrografias da série A

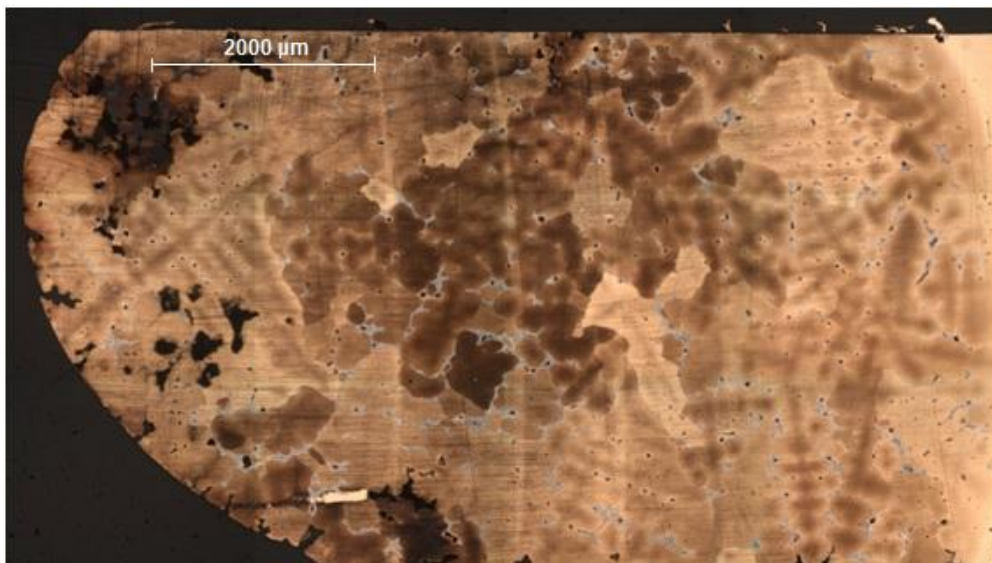


Figura VI.10 - Micrografia obtida para toda a secção da amostra LA14.

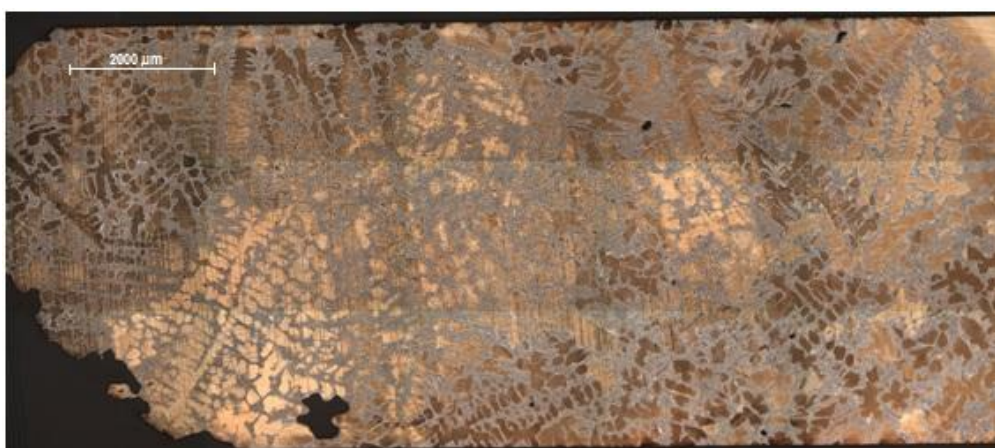


Figura VI.11 - Micrografia obtida para toda a secção da amostra LA21.



Figura VI.12 - Micrografia obtida para toda a secção da amostra LA27.



Figura VI.13 - Micrografia obtida para toda a secção da amostra LA31.